

DEVIATION BEI DER ISOTONEN OSMOSE

Helmar Hönig

1973

DEVIATION BEI DER ISOTONEN OSMOSE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Helmar Hönig

aus Füssen

1973



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Dickel

2. Prof. Dr. Dr. es h. c. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1973

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom WS 1970/71
bis Mitte WS 1972/73 am Physikalisch-Chemischen Institut
der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. D i c k e l

möchte ich für die Überlassung des Themas, die wertvollen
Ratschläge und Anregungen, sowie für das stets gezeigte
Interesse an dieser Arbeit sehr herzlich danken.

Dem Vorstand des Institutes,

Herrn Professor Dr. Dr.es h.c. G.-M. S c h w a b

bin ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, für die
materielle Unterstützung durch sein Institut und für seine
wohlwollende Anteilnahme zu großem Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die
Gewährung einer Sachbeihilfe.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Der osmotische Druck	1
1.2 Deviation bei der Osmose	1
1.3 Die isotone Osmose	3
2. Problemstellung	5
3. Phänomenologische Grundlagen	8
3.1 Allgemeines	8
3.2 Das Stromschema im freien System	8
3.3 Zwangskräfte und Haftstellenmodell	10
3.3.1 Zwangskräfte	10
3.3.2 Das Haftstellenmodell	11
3.4 Springer- und Schwimmermodell	13
3.5 Das Donnan-Gleichgewicht	16
4. Die Variationsrechnung als Grundlage zur Beschreibung der Transportphänomene	19
4.1 Allgemeines	19
4.2 Der Kräfteansatz	20
4.3 Der Energieansatz	23
4.4 Die Ermittlung der Extremalfläche	26
4.5 Die Elimination der zyklischen Variablen	28
4.6 Transformation von Routh	29
4.7 Der Hilbert'sche Unabhängigkeitssatz	30
4.8 Die Hamilton'schen charakteristischen Gleichungen	33
4.9 Die Erdmann-Weierstraß'schen Eckenbedingungen	34
4.10 Die Zustandsfunktion (verkürztes Eikonal)	36
4.11 Die Kräftebilanz (Aktionskräfte)	37

4.12	Die Extremalen	39
4.12.1	Allgemeines	39
4.12.2	Keine Zwangskräfte	40
4.12.3	Zwangskräfte	43
4.12.4	Das Reflexionsgesetz der Membran	45
4.13	Das kombinierte System	46
5.	Experimente	50
5.1	Die osmotische Zelle	50
5.2	Die Membranen	54
5.3	Die Lösungen	58
5.3.1	Die einfache binäre Osmose	58
5.3.2	Die Mischformosmose	62
5.4	Durchführung der Messungen	69
6.	Ergebnisse	73
6.1	Die binäre isotone Osmose	73
6.1.1	Die Permeation	74
6.1.2	Der Ionenstrom	106
6.1.3	Die Deviation (der Wasserstrom)	140
6.2	Die Mischformosmose	177
6.2.1	Die Permeation	178
6.2.2	Der Ionenstrom	179
6.2.3	Die Deviation (der Wasserstrom)	197
6.3	Fehlerbetrachtung	201
7.	Diskussion	204
8.	Zusammenfassung	212
9.	Literaturverzeichnis	215

1. Einleitung

1.1 Der osmotische Druck

Mit dem Begriff Osmose verbindet man nach den klassischen Vorstellungen von Pfeffer und Van't Hoff (Lit. 1,2) zunächst die streng semipermeable Membran. Trennt man nämlich das reine Lösungsmittel und die Lösung durch eine halbdurchlässige Membran (etwa eine Schweinsblase), die nur für das reine Lösungsmittel durchlässig ist, so dringt so lange das Lösungsmittel durch die Membran in die Lösung ein, bis sich das chemische Potential auf beiden Seiten ausgeglichen hat. Diese dabei auftretende Phasendruckdifferenz wird als osmotischer Druck bezeichnet. Die Größe des osmotischen Druckes resultiert aus der Differenz der Dampfdrucke der beiden Phasen bzw. aus der Differenz der freien Energie.

1.2 Deviation bei der Osmose

Die neuere Membranforschung interessiert sich jedoch weniger für diese streng semipermeablen Membranen und die osmotischen Gleichgewichte, sondern vielmehr für den Stofftransport auch der gelösten Substanzen durch permeable Membranen.

Im allgemeinen Fall sollte man annehmen, daß der Transport des Lösungsmittels bzw. des gelösten Stoffes stets in Richtung des treibenden Gefälles, also in Richtung des Konzentrationsgradienten erfolgt. Jedoch ist auch schon der umgekehrte Fall beobachtet worden, bei dem sich die konzentriertere Phase noch

weiter konzentriert bzw. die verdünntere Phase sich noch mehr verdünnt (Lit. 3).

Man hat diese Erscheinung als Deviation in der Osmose und solche Systeme als Deviationssysteme bezeichnet (Lit. 4).

Es erscheint aber fraglich, welcher Transporttyp als "normal" und welcher als "anomal" angesehen werden kann (Lit. 5).

Daß Deviationsgebiete bzw. normale oder anomale Gebiete a priori gar nicht definiert sind, sieht man sehr gut am Beispiel der isotonen Osmose. Diese liegt dann vor, wenn eine Ionenaustauschermembran zwei verschiedene Lösungen gleichen Dampfdruckes voneinander trennt. Wie das Experiment zeigt, treten dabei aber starke einseitig gerichtete Volumentransporte des Lösungsmittels auf, obwohl die Differenz der chemischen Potentiale des Lösungsmittels Null ist und somit gar keine Gefällsfunktion⁽⁺⁾ existiert. In diesem Fall läßt sich ihr auch keine Richtung des Lösungsmittelstromes zuordnen.

Mit Sicherheit kann man jedoch dann von Deviation sprechen, wenn sich irgendwann im Laufe des Experimentes die Richtung des Stromes ändert.

Welches Gebiet dann als Deviationsgebiet anzusehen ist und welches als normales, ist erst anhand von physikalischen Überlegungen feststellbar.

(+) Unter Gefällsfunktion verstehen wir den Konzentrationsgradienten dc/dx längs der Extremalen (s. Kap. 4).

1.3 Die isotone Osmose

Unseren Experimenten liegt die isotone Osmose zugrunde, die erstmals von Franke (Lit. 6) untersucht wurde. Es liegt hier ein Verhalten vor, das den Thermodynamiker in Verlegenheit bringt. Die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse (Lit. 7, 8) versucht nämlich durch Aufstellen von linearen Gleichungssystemen die Vielzahl der osmotischen Erscheinungen in einen kausalen Zusammenhang zu bringen. Das Schema

$$J_i = \sum_k L_{ki} \text{ grad } \mu_k \quad (i = 1, 2, L) \quad (1.1)$$

das dabei im allgemeinen zugrundegelegt wird, hat im Fall der binären isotonen Osmose drei Zeilen. Rechts tritt aber nur eine einzige "Kraft" $\text{grad } \mu_1$ auf. Denn $\text{grad } \mu_L$ muß ja im isotonen Fall verschwinden. Wegen der Gibbs-Duhem-Beziehung $c_1 \text{ grad } \mu_1 + c_2 \text{ grad } \mu_2 = 0$, folgt dann im speziellen Fall für $c_1 = c_2$

$$\text{grad } \mu_1 = - \text{grad } \mu_2 \quad (1.2)$$

Damit wird aber der Ansatz der irreversiblen Thermodynamik ad absurdum geführt.

Es ist offensichtlich, daß sich die auftretenden drei Ströme J_i nicht mit Hilfe einer einzigen Kraft $\text{grad } \mu_1$ beschreiben lassen.

Beachten wir aber, daß an der Membran die Festionen fixiert

sind, die selbst Träger elektrischer Ladungen sind, und daß diese bei der Wechselwirkung mit den Gegenionen zwangsweise ortsgebunden bleiben, so gelangen wir von selbst zu der Vorstellung von "Zwangskräften" in der Osmose.

Als Zwangsbedingungen treten dabei die Elektroneutralitätsbedingung und der auf die Membran wirkende Rückstoß auf. Diese liefern uns die noch fehlenden Bedingungen, so daß wir nun in der Lage sind, die drei auftretenden Ströme J_1 anhand von drei "Kräften" - von denen zwei Zwangskräfte sind - zu beschreiben.

2. Problemstellung

Trennt eine Kationenaustauschermembran zwei wäßrige Lösungen verschiedener Elektrolyte, deren Konzentrationen so gewählt sind, daß der Gradient des chemischen Potentials des Wassers verschwindet, also $\text{grad } \mu_L = 0$ ist, so fließen zwei Ionenströme derart, daß $J_1 + J_2 = 0$ gilt.

Um in den vorhergegangenen Arbeiten, die sich mit dem Problem der isotonen Osmose beschäftigten (Lit. 6), diese Erscheinungen beschreiben zu können, bediente man sich der Vorstellung der Haftstellendiffusion, die wir im folgenden anhand des "Springermodells" beschreiben wollen.

Bei dieser erzwungenen Diffusion denken wir uns die Ionen als Springer, die, um die angrenzende Lösung zu erreichen, infolge von Aktivierungsvorgängen von Haftstelle zu Haftstelle springen. Dabei erteilen die Ionen der Membran einen Rückstoß, der von dieser aufgefangen werden muß. Diese Kräfte, die auf die Membran wirken, jedoch keine Arbeit leisten, bezeichnen wir als Zwangskräfte.

Wendet man auf diese Vorstellung das Braun-Le Chatelier'sche Prinzip an, so gelangt man schließlich zu der einfachen Beziehung

$$J_L = \frac{1}{2} \frac{R_1 - R_2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} c_L J_1 \quad (2.1)$$

die die Abhängigkeit des durch Reibungswechselwirkung zwischen

Ionen und Wasser erzielten Wasserstromes vom Ionenstrom (Springerstrom) aufzeigt.

Bekanntlich existieren aber in einer Membran nicht nur Haftstellenionen mit den zugehörigen Gegenionen, sondern nach der Theorie von Donnan (Lit. 9) auch noch sogenannte Coionen oder Donnan-Ionen. Diese Donnan-Ionen stehen nun im Gegensatz zu den bisher erwähnten unter keinem Zwang, sondern bewegen sich innerhalb der Membran vollkommen frei nach den Gesetzen der freien Diffusion.

Zur Veranschaulichung dieser *f r e i e n D i f f u s i o n* denken wir uns die Ionen als Schwimmer, die, um die angrenzende Lösung zu erreichen, dem Wasser den Rückstoß erteilen und nicht der Membran.

Wir haben es also mit zwei verschiedenen Systemen zu tun:

1. mit einem erzwungenen System (Haftstellendiffusion, Springermodell)
2. mit einem freien System (freie Diffusion, Schwimmermodell)

Wie wir später noch sehen werden, sind die den beiden Systemen und ihren Ionenströmen zugeordneten Wasserströme einander entgegengerichtet und es erhebt sich die Frage, wie und in welchem Ausmaß sich dies auf den resultierenden gesamten Wasserstrom auswirkt.

Zwangsläufig gelangen wir also wieder zur Abweichung bzw. Deviation in der Osmose, da der durch die Überlagerung von freier und erzwungener Osmose resultierende Gesamtstrom ja einen po-

sitiven oder negativen Wert annehmen kann. In diesem Fall muß wiederum das Deviationsgebiet aufgrund physikalischer Überlegungen festgelegt werden.

Man muß sich nun fragen, ob im Laufe des Experiments einer der beiden Wasserströme (z.B. der Donnan-Strom) derart zunimmt, daß eine Umkehrung des Gesamtstromes erfolgt.

Damit wäre nämlich die Existenz eines Deviationsgebietes eindeutig bewiesen.

Die theoretische Interpretation obiger Darlegungen erfolgte nicht wie in der vorhergegangenen Arbeit von W. Franke (Lit. 6) mittels der Differentialrechnung, sondern anhand des Prinzips der stationären Wirkung, das in der mathematischen Behandlung der Naturwissenschaften eine hervorragende Rolle spielt und zum ersten Mal im Jahre 1669 von Johann Bernoulli beim Problem der Brachistochrone erfolgreich angewandt wurde.

Dieser Weg, den allgemein gültigen Formalismus der Variationsrechnung heranzuziehen, soll in Abschnitt 4 dargelegt werden. Zunächst soll im folgenden noch ausführlicher auf die phänomenologischen Grundlagen eingegangen werden.

3. Phänomenologische Grundlagen

3.1 Allgemeines

Befinden sich beiderseits einer Ionenaustauschermembran zwei Lösungen verschiedener Zusammensetzung, die jedoch den gleichen Dampfdruck aufweisen, so darf nach klassischen Vorstellungen kein osmotischer Druck auftreten.

Da jedoch die klassische Osmose eng an die semipermeable Membran gebunden ist, muß hier diese Vorstellung und insbesondere der Begriff der positiven und negativen Osmose fallengelassen werden.

Das ergibt sich auch daraus, daß der osmotische Druck im klassischen Sinn eine echte Gleichgewichtsbedingung ist, während sich bei einer für alle Teilchen (z.B. für Ionen) durchlässigen Membran die Konzentrationen auf beiden Seiten ausgleichen und damit die Differenz der Drucke verschwindet. In diesem Fall kann man nur dadurch einen stationären Zustand (dynamisches Gleichgewicht) erhalten, indem man die Konzentrationen in den beiden angrenzenden Phasen aufrechterhält.

3.2 Das Stromschema im freien System

Überschichtet man eine das Ion K_1 enthaltende Elektrolytlösung mit einer das Ion K_2 enthaltenden Lösung, dann diffundiert ein Strom J_2 in die K_1 -Lösung und ein Strom J_1 in die K_2 -Lösung. Im allgemeinen werden dabei noch ein Strom des gemeinsam gewählten Gegenions A und ein solcher des Lösungsmittels L auftreten.

Die treibenden Kräfte für die auftretenden Ströme sind hier durch die einzelnen chemischen Potentiale μ_i der beteiligten Stoffe gegeben.

Die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse beschreibt solche Erscheinungen durch phänomenologische Beziehungen der Form:

$$\begin{aligned} J_1 &= \sum L_{1i} \text{ grad } \mu_i \\ J_2 &= \sum L_{2i} \text{ grad } \mu_i \\ J_3 &= \sum L_{3i} \text{ grad } \mu_i \\ J_4 &= \sum L_{4i} \text{ grad } \mu_i \end{aligned} \tag{3.1}$$

Im vorliegenden Fall beziehen sich die $i = 1, 2$ auf die Ionen K_1 und K_2 , $i = 3$ auf das gemeinsame Gegenion A und $i = 4$ auf das Lösungsmittel L.

Die zunächst noch unbekannten Koeffizienten L_{ki} ($k = 1, 2, 3, 4$) bezeichnet man als phänomenologische Koeffizienten, die der bekannten Onsager'schen Reziprozitätsbedingung $L_{ki} = L_{ik}$ gehorchen (Lit. 10).

Das bisher Gesagte gilt jedoch nur für das freie System, bei dem der treibenden Kraft des diffundierenden Elektrolyten eine in entgegengesetzter Richtung auf das Lösungsmittel wirkende Kraft so zugeordnet ist, daß sich die beim Diffusionsvorgang auftretenden Kräfte kompensieren. Damit wirkt auch auf ein im Konzentrationsgefälle befindliches Volumenelement in summa

keine ponderomotorische Kraft, und der Schwerpunkt bleibt in Ruhe (Lit. 5).

Während im freien System ohne Membran keinerlei resultierende Lösungsmitteltransporte auftreten, kann man im Fall einer Membran mit beträchtlichen Lösungsmittelströmen rechnen. Dabei treten zusätzliche Kräfte auf, die die Ionen Bedingungen unterwerfen, so daß das Schema (3.1) in dieser Form - wie schon eingangs erwähnt - verworfen werden muß.

3.3 Zwangskräfte und Haftstellenmodell

3.3.1 Zwangskräfte

Es gibt noch einen weiteren sehr gewichtigen Grund, das Schema (3.1) für Diffusionsvorgänge in Membranen zu verwerfen.

Die Tatsache, daß im Fall einer Membran das Haftstellenion zum Beispiel als Anion fungiert, bewirkt, daß der Strom des letzteren verschwindet, aber nicht deshalb, weil die Bedingung

$$J_3 = L_{31} \text{ grad } \mu_1 + L_{32} \text{ grad } \mu_2 + L_{33} \text{ grad } \mu_3 + L_{34} \text{ grad } \mu_4 \quad (3.2)$$

erfüllt ist, sondern weil das Anion an den Haftstellen durch Bindungskräfte lokalisiert ist. Die Gleichung (3.2) stellt eine thermodynamische Bedingung an die Gradienten der chemischen Potentiale, die man so interpretieren kann, daß der Strom einer Komponente dann verschwindet, wenn die treibenden Kräfte sich gegenseitig aufheben. Das trifft aber auf die Haftstellenionen

sicher nicht zu, da auf diese im allgemeinen eine erhebliche Kraftresultante der thermodynamischen Kräfte wirkt.

Hier liegt das charakteristische Merkmal von Zwangskräften vor. Die Kraft ist endlich, der Weg (Strom) aber bleibt Null und damit auch die zugeordnete Arbeit.

Bei der Anwendung auf den obigen Membranfall muß also im Schema (3.1) die dritte Zeile gestrichen werden. Man erhält damit ein rechteckiges Schema mit drei Strömen und vier Kräften.

Dies hat zur Folge, daß das dargelegte Schema (3.1) bei Auftreten von Zwangskräften keine Gültigkeit besitzt. Das Schema durch Streichen von $\text{grad } \mu_4$ wieder quadratisch machen zu wollen, hieße jedoch des Guten zuviel zu tun.

Im übrigen haben wir eingangs schon bemerkt, daß bei der isotonen Osmose aufgrund der Gibbs-Duhem-Beziehung nur eine einzige Kraft $\text{grad } \mu_1$ auftritt. Die zusätzlichen zwei Kräfte - die ja Zwangskräfte darstellen - erhalten wir einerseits durch die Elektroneutralitätsbedingung

$$J_1 + J_2 = 0 \quad (3.3)$$

und andererseits durch den von den Ionen auf die Membran ausgeübten Rückstoß.

3.3.2 Das Haftstellenmodell

Um die Begriffe "Haftstellen" und "Festionen" zu erläutern, betrachten wir die Membran als einen in unser System eingebetteten Festkörper, der mit einer genau definierten Anzahl von

fest fixierten Ladungen homogen belegt ist.

Diese fixierten Ladungsträger bezeichnen wir als sogenannte Festionen.

Sind Ionen entgegengesetzter Ladung an den Festionen der Membran fixiert, so ist damit noch keineswegs ein stabiler Zustand erreicht. Wegen ihrer geringen Aktivierungsenergie können diese Ionen nach einer bestimmten Verweilzeit von einer Haftstelle abspringen und als freie Ionen in den Transportraum gelangen.

Wegen der starken elektrostatischen Anziehungskräfte ist die Lage eines Ions zwischen den Haftstellen jedoch labil, so daß das freie Ion wieder auf eine Haftstelle zurückfallen kann.

Im Gegenspiel der durch den Aktivierungsvorgang bewirkten Abstoßungskraft mit der elektrischen Anziehungskraft werden nun die Ionen nach allen Richtungen statistisch gleichmäßig verteilt, d.h. von den Haftstellen fortgestoßen, um unmittelbar darauf von den gebildeten Leerstellen in entsprechender Weise wieder eingefangen zu werden. Bei homogener Ionenverteilung bewirken diese Vorgänge keinerlei makroskopische Änderung.

Da die Anzahl der pro Volumen- und Zeiteinheit abgestoßenen Ionen ihrer Konzentration proportional ist, kommt es jedoch bei Auftreten eines Konzentrationsgradienten in dessen Richtung zu einem makroskopisch feststellbaren Transport der Ionen. Von den Stellen höherer Konzentration wird nämlich eine größere Anzahl von Ionen pro Zeiteinheit abdissoziiert und damit in Richtung des Gefälles geschleudert, als von den Stellen

niederer zu solchen höherer Konzentration.

Bei dem bisher hier zugrundegelegten Haftstellenmodell gingen wir von einem starren Membrangerüst aus, von dem die Ionen abspringen und wieder eingefangen werden. Diese Vorstellung muß aber in einem Punkt noch verfeinert werden.

Vielfach wird nämlich ein Ionenaustauscher als ein seiner Struktur nach hochpolymerer Elektrolyt bezeichnet, der kein starres Gebilde darstellt, sondern dessen einzelne Segmente noch einer beschränkten Bewegung fähig sind.

Wir fassen also unsere Elektrolytlösung als ein System auf, in welchem Anionen und Kationen immer ein Paar bilden, das mit- samt dem Segment, an dem das Festion fixiert ist, hin- und herfluktuiert. Geraten dabei zwei an gegenüberliegenden Segmenten befindliche Ionenpaare in unmittelbare Nachbarschaft (s. Abb. 1), dann kann das zu einem Austausch der Ionen führen.

3.4 Springer- und Schwimmermodell

Um nochmals den Unterschied zwischen freier und erzwungener Diffusion besser zu veranschaulichen, denken wir uns beim ersten Vorgang einen Schwimmer, der, um von einem Ufer zum anderen zu gelangen, dem Wasser einen Rückstoß erteilt. Im Gegensatz dazu stellen wir uns bei der erzwungenen Diffusion einen Springer vor, der sich von einem Ufer so kräftig abstößt, daß er das andere durch das Wasser gleitend erreicht.

Der Springer erteilt dem Ufer den Rückstoß, nicht aber dem Wasser, das er im Gegensatz zum Schwimmer infolge Reibungs-

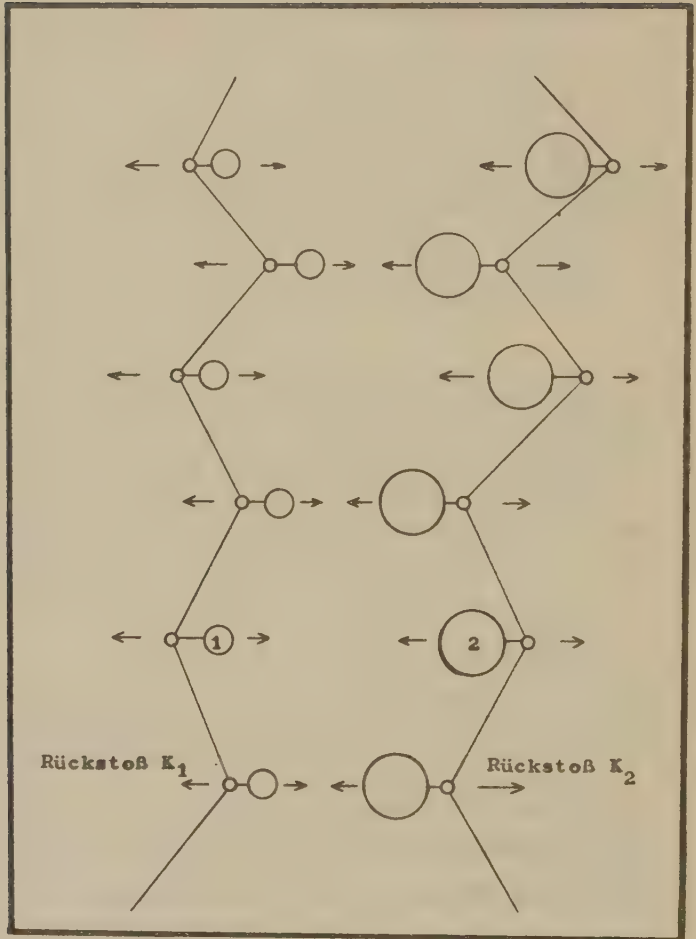


Abb. 1 Membranmodell (schemat. Haftstellenmodell)

wechselwirkung mit sich führt.

Diese Vorstellung auf die Membran übertragen, führt zu folgendem stilisierten Modell. In Abb. 1 haben wir zwei gegenüberliegende Haftstellenebenen dargestellt, von denen die rechte im wesentlichen mit Ionen der Sorte 2, die linke mit Ionen der Sorte 1 beladen sei. Durch Vertauschen der Plätze der beiden Ionensorten entsteht ein Partikelstrom.

Im Fall des Springermodells stoßen sich die Ionen, etwa infolge von Aktivierungsvorgängen, von ihren Plätzen ab, wobei der Rückstoß von der gesamten Netzwerkmatrix aufgefangen wird, die hier dem festen Ufer für den Springer entspricht.

Haben nun die beiden Ionensorten (Springer) verschiedene Reibungskoeffizienten, dann führt das Ion mit dem größeren Koeffizienten sicher mehr Wasser mit sich als das mit dem kleineren.

Im Gegensatz zum Springer stößt der Schwimmer das Wasser nach hinten, d.h. es wird sicher das Ion mit dem größeren Reibungskoeffizienten (bzw. Masse) mehr Wasser zurückschleudern als das kleinere ("leichtere") Ion.

Wir sehen also, daß nach diesen Vorstellungen Springerstrom und Schwimmerstrom einander genau entgegengerichtet sind. Im Experiment können wir aber niemals zwischen beiden unterscheiden, da wir immer eine Kombination bzw. Überlagerung von beiden Strömen messen. Das führt nun zu den eingangs erwähnten Überlegungen über die Deviation in der Osmose.

3.5 Das Donnan-Gleichgewicht

Bisher haben wir den Begriff der Donnan-Ionen nur kurz erwähnt und hauptsächlich den Fall diskutiert, daß eine Membran entweder nur für Kationen oder nur für Anionen permeabel sei.

Für niedere Konzentrationen ist dies auch innerhalb der Fehlergrenzen streng gültig. Erhöht man jedoch die Konzentrationen auf beiden Seiten der Membran, so muß man auch die Natur derselben in Betracht ziehen.

Da eine Ionenaustauschermembran kein starres Gebilde darstellt, sondern vielmehr als ein elastischer, quellfähiger Polyelektrolyt aufzufassen ist (Lit. 10), können bei höheren Außenkonzentrationen die sogenannten Colonen - für die die Membran eigentlich impermeabel sein sollte - frei in die Membran diffundieren.

Wenn wir uns auf der einen Seite der Membran eine Lösung von NaCl denken und die Festionen der Membran mit R bezeichnen, so liegt folgender Anfangszustand vor:

Na ⁺	Na ⁺
Cl ⁻	R ⁻
I	II

Diffundiert das NaCl von der Lösungsphase I in die Membranphase II, dann erhalten wir den Gleichgewichtszustand

Na ⁺	Na ⁺
	R ⁻
Cl ⁻	Cl ⁻
I	II

Die bei dieser unendlich kleinen isothermen Änderung des Systems erforderliche Arbeit ist Null, es gilt deshalb

$$\delta n RT \ln \frac{[\text{Na}^+]^{\text{II}}}{[\text{Na}^+]^{\text{I}}} + \delta n RT \ln \frac{[\text{Cl}']^{\text{II}}}{[\text{Cl}']^{\text{I}}} = 0 \quad (3.4)$$

oder

$$[\text{Na}^+]^{\text{II}} [\text{Cl}']^{\text{II}} = [\text{Na}^+]^{\text{I}} [\text{Cl}']^{\text{I}} \quad (3.5)$$

Diese Verteilung, die unter dem Namen Donnan-Verteilung (Lit. 9) bekannt ist, stellt also nichts anderes dar als die Konstanz des Ionenprodukts in den beiden Phasen, also eine spezielle Form des allgemein bekannten Massenwirkungsgesetzes. Liegt nur ein einziger symmetrischer Elektrolyt $\text{K}'\text{A}'$ vor und führt man noch die Festionenkonzentration c_F ein, so gilt

$$c_K^{\text{II}} c_A^{\text{II}} = c^2 \quad (3.6)$$

wobei

$$c = c_K = c_A \quad (3.7)$$

und für die Konzentration in der Membranphase

$$c_{K,A}^{\text{II}} = \sqrt{c^2 - (c_F/2)^2} + c_F/2 \quad (3.8)$$

Diese Formel drückt die Abhängigkeit der Konzentration im Ionenaustauscher von der Außenkonzentration c und der Festionenkonzentration c_F aus.

Damit erhalten wir Gelegenheit, Vorgänge innerhalb der Membran mittels Größen zu beschreiben, die uns direkt zugänglich sind bzw. die wir exakt ermitteln können.

4. Die Variationsrechnung als Grundlage zur Beschreibung der Transportphänomene

4.1 Allgemeines

Als in den vierziger Jahren auf der Basis der Onsager'schen Reziprozitätsbeziehungen (Lit. 12) die Theorie der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse entwickelt wurde, ging man dazu über, die dort entwickelten Vorstellungen auch zur Erklärung von Membranprozessen heranzuziehen.

Diese Bemühungen sind vor allem in einem Buch von R. Schlögl (Lit. 13) festgehalten. Daß dieses Buch nicht überzeugt, ist sicherlich dem Umstand zuzuschreiben, daß kaum Versuche vorliegen, die den Wert der Theorie aufzuzeigen in der Lage wären.

Heute weiß man, daß diese Theorien von Anfang an zum Scheitern verurteilt waren. Die Reziprozitätsrelationen von Onsager, auf die sich die seinerzeit entwickelte Theorie der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse stützte, gelten nämlich a priori nur bei Abwesenheit von Zwangskräften. Diese sind aber gerade ein wichtiges Kriterium für den Stofftransport in Membranen. In der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse wird nämlich angenommen, daß die Ströme streng proportional den Kräften sind, was aber bei Auftreten von Zwangskräften schon per def. nicht der Fall ist. Die den Kräften zugeordneten Ströme sind nämlich alle gleich Null.

Ein 1970 erschienenes ausgezeichnetes Buch von I. Gyarmati (Lit. 14) behandelt die diesbezüglichen Fragen.

Die hier folgenden Ausführungen stützen sich jedoch nicht unmittelbar auf die obigen Darlegungen, sondern auf eine Entwicklung, die durch die Arbeiten von W. Franke (Lit. 6, 15) eingeleitet wurde. Versuche auf dem Gebiet der isotonen Osmose konnten in recht anschaulicher Weise durch das Braun-Le Chatelier'sche Prinzip des kleinsten Zwanges erklärt werden.

Diese spezielle Methode führte zwangsläufig dazu, die Variationsrechnung in breiterem Umfang zur Lösung der osmotischen Transportphänomene in Membranen heranzuziehen (Lit. 16).

Nach Einführung der kanonischen Variablen zeigt es sich, daß eine vollständige Lösung des Variationsproblems am besten auf einem von D. Hilbert vorgeschlagenen Weg erfolgt, bei dem sein Unabhängigkeitssatz in den Mittelpunkt der Betrachtungen gestellt wird. Dies gilt auch für das im folgenden zu behandelnde Problem, das erzwungene System mit einem freien System zu kombinieren.

4.2 Der Kräfteansatz

In einem Lösungsmittel L befindet sich eine Anzahl N verschiedener Ionen- bzw. Partikelsorten.

Um dn_i^+ Mole der Haftstellenionen ("Springerionen") der Sorte i mit einer mittleren Geschwindigkeit v_i relativ zur Netzwerkmatrix durch das Lösungsmittel zu bewegen, muß die Reibungskraft

$$dK_i^+ = R_i (v_i - v_L^+) dn_i^+ \quad (i = 1, 2, 3, \dots, L) \quad (4.1)$$

überwunden werden, wenn das Lösungsmittel gegenüber dem Netzwerk selbst eine Geschwindigkeit v_L^+ aufweist.

Kommen dazu noch dn_i^{++} Mole an freien Ionen ("Schwimmerionen") hinzu, so erhöht sich die erforderliche Kraft auf

$$dK = d(K_i^+ + K_i^{++}) = R_i [v_i - (v_L^+ + v_L^{++})] d(n_i^+ + n_i^{++}) \quad (4.2)$$

weil sich dabei nicht nur die Zahl der Ionen um den Betrag dn_i^{++} erhöht, sondern die freien Ionen ihren Rückstoß an das Lösungsmittel abgeben, wodurch sich dessen Geschwindigkeit um den Betrag v_L^{++} ändert. Letztere Größe ist selbst noch eine Funktion der freien Ionen n_i^{++} .

Da nun die Anzahl $d(n_i^+ + n_i^{++})$ der Ionen durch die Beziehung

$$d(n_i^+ + n_i^{++}) = (c_i^+ + c_i^{++}) q dx \quad (4.3)$$

bzw.

$$dn_i = c_i q dx \quad (4.4)$$

gegeben ist, wobei c_i die Gesamtkonzentration aller Ionen der Sorte i bedeutet, läßt sich Gl. (4.2) unter Berücksichtigung der Beziehung

$$c_i v_i = J_i = \frac{\dot{n}_i}{q} \quad (i = 1, 2, \dots, N, L) \quad (4.5)$$

mit

$$\dot{n}_i = \frac{dn_i}{dt} \quad (4.6)$$

und

$$c_L (v_L^+ + v_L^{++}) = c_L v_L = \frac{\dot{n}_L}{q} \quad (4.7)$$

auf die Form

$$\frac{dK_i}{qdx} = R_i \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right) \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.8)$$

bringen.

Durch diesen Ausdruck wird die erforderliche spezifische Reibungskraft pro Volumenelement und pro Teilchensorte i dargestellt.

Da die Reibungskraft eine Wechselwirkungskraft ist, wirkt sie als Aktionskraft auf das Lösungsmittel. Sind nun mehrere Ionensorten vorhanden, dann ist die von der Reibung herrührende spezifische Kraft (Aktionskraft)

$$\frac{dK_L}{qdx} = \sum_i^N R_i \left(\frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} - \frac{\dot{n}_i}{q} \right) \quad (4.9)$$

Sind neben den Haftstellenionen auch freie Ionen vorhanden, die zu einem zusätzlichen Ionenstrom Anlaß geben, dann erzeugen diese einen Wasserstrom, der durch das actio-et-reactio-Gesetz

$$\sum_i^N \frac{d^2 K_i}{qdx} = \sum_i^N \frac{d(n_i^{++} m_i v_i)}{q dxdt} = - \frac{d(n_L^{++} m_L v_L^{++})}{q dxdt} = - \frac{d^2 K_L}{qdx} \quad (4.10)$$

gegeben ist. Wir multiplizieren jedes Glied dieser Gleichung mit dt . Sollen nun während dieses Zeitraumes n_L^{++} Ionen mit n_L^{++} Lösungsmolekeln zusammenstoßen, so müssen sich diese im Volumenelement

$$qdx_i = qv_i dt \quad \text{bzw.} \quad qdx_L = qv_L^{++} dt \quad (4.11)$$

befinden.

Der mittlere Teil der Gleichung (4.10) schreibt sich damit

$$\sum_i^n \frac{d(n_i^{++} m_i v_i)}{qdx_i} = - \frac{d(n_L^{++} m_L v_L^{++})}{qdx_L} \quad (4.12)$$

Wegen der Definition der Geschwindigkeit erhalten wir schließlich

$$\frac{\dot{n}_L^{++}}{q} = - \sum_i^n \frac{m_i}{m_L} \frac{\dot{n}_i^{++}}{q} \quad (4.13)$$

Diese Gleichung dient später zur Ermittlung des gesamten Wassertransports.

4.3 Der Energieansatz

Bewegt sich eine Partikelsorte mit der Geschwindigkeit v_i , so ist der dabei zurückgelegte Weg durch

$$ds_i = v_i dt \quad (i = 1, 2, \dots, L) \quad (4.14)$$

gegeben.

Damit errechnet sich aus Gl. (4.8) und Gl. (4.5) die dazu erforderliche Arbeit

$$d^2 A_i = \frac{R_i}{c_i} \left[\frac{\dot{n}_i^2}{q} - \frac{\dot{n}_L \dot{n}_i c_i}{q q c_L} \right] q dx dt \quad (4.15)$$

Soll diese Arbeit einen minimalen Wert annehmen, so muß

$$\delta A_i = 0 = \delta \int_{x_0}^{x_1} \int_{t_0}^{t_1} \frac{R_i}{c_i} \left[\frac{\dot{n}_i^2}{q} - \frac{\dot{n}_L \dot{n}_i c_i}{q q c_L} \right] q dx dt \quad (4.16)$$

gelten.

Dabei bezeichnen wir das über die gesamte Membrandicke Δx genommene Integral als die Lagrange-Funktion L_i des Partikels i

$$L_i = \int_0^{\Delta x} \frac{R_i}{c_i} \left[\frac{\dot{n}_i^2}{q} - \frac{\dot{n}_L \dot{n}_i c_i}{q q c_L} \right] q dx \quad (4.17)$$

Im folgenden wollen wir uns aber auf ein sehr dünnes Membranelement der Dicke dx beschränken, in dem wir die Konzentrationen als konstant ansehen können. Anstelle von Gl. (4.16) schreiben wir für die Variation in diesem Element

$$\delta dA_i = 0 = \int_{t_0}^{t_1} dL_i dt \quad (4.18)$$

mit

$$dL_i = \frac{R_i}{c_i} \left[\frac{\dot{n}_i^2}{q} - \frac{\dot{n}_L \dot{n}_i c_i}{q q c_L} \right] q dx \quad (4.19)$$

Multiplizieren wir Gl. (4.15) mit $1/qdx$, so erhalten wir den erforderlichen spezifischen Arbeitsaufwand

$$\frac{d^2 A_i}{q dx} = \frac{R_i}{c_i} \left[\left(\frac{\dot{n}_i}{q} \right)^2 - \frac{\dot{n}_L \dot{n}_i c_i}{q q c_L} \right] dt \quad (4.20)$$

Für die zugeordnete spezifische Lagrange-Funktion f_i folgt sofort aus Gl. (4.19)

$$f_i = \frac{dL_i}{q dx} = \frac{R_i}{c_i} \left[\left(\frac{\dot{n}_i}{q} \right)^2 - \frac{\dot{n}_L \dot{n}_i c_i}{q q c_L} \right] \quad (4.21)$$

Mit Gl. (4.9) kommen wir analog zum Variationsproblem des Lösungsmittels

$$\delta dA_L = \int_{t_0}^{t_1} dL_L dt = 0 \quad (4.22)$$

mit

$$dL_L = \sum_i^n \frac{R_i}{c_i} \left[\left(\frac{\dot{n}_L c_i}{q c_L} \right)^2 - \frac{\dot{n}_L \dot{n}_i c_i}{q q c_L} \right] q dx \quad (4.23)$$

Das Variationsproblem für die resultierende Gesamtarbeit ist dann gegeben durch

$$\delta dA = \delta dA_L + \delta dA_1 = \int_{t_0}^{t_1} dL dt = 0 \quad (4.24)$$

Die dem gesamten Arbeitsaufwand zugeordnete Lagrange-Funktion erhalten wir analog durch Addition der beiden Teilfunktionen

(4.19) und (3.23)

$$dL = \sum_i^L dL_i = \sum_i^N \frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L c_i}{q c_L} \right)^2 q dx \quad (4.25)$$

4.4 Die Ermittlung der Extremalfläche

Bei der Aufgabe, die durch Gl. (4.24) und Gl. (4.25) geforderte x-t-Minimalfläche (s. Abb. 2) zu ermitteln, gehen wir von einer derartige Doppelintegrale betreffenden Bemerkung von D. Hilbert (Lit. 17) aus. Er sagt:

"Wenn es sich lediglich um die Frage nach den Bedingungen des Minimums handelt, so genügt es, eine einparametrische Schar von Integralkurven zu konstruieren, derart, daß die durch sie erzeugte Fläche die variierte Kurve enthält. Der Unabhängigkeitssatz (Lit. 18, 19) führt dann zum Ziel."

Eine einzelne der oben geforderten Integralkurven erhalten wir, wenn wir den in Gl. (4.25) auftretenden Größen c_i und c_L feste Werte zuordnen.

Das ist immer dann möglich, wenn wir uns auf ein sehr dünnes Membranelement beschränken, in dem wir die Konzentrationen als konstant ansehen und uns dabei auf den stationären Zustand beschränken.

Unter diesen Bedingungen betrachten wir die "Streifen" der Breite dx

$$dL = \sum_i^N \frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L c_i}{q c_L} \right)^2 q dx \quad (4.26)$$

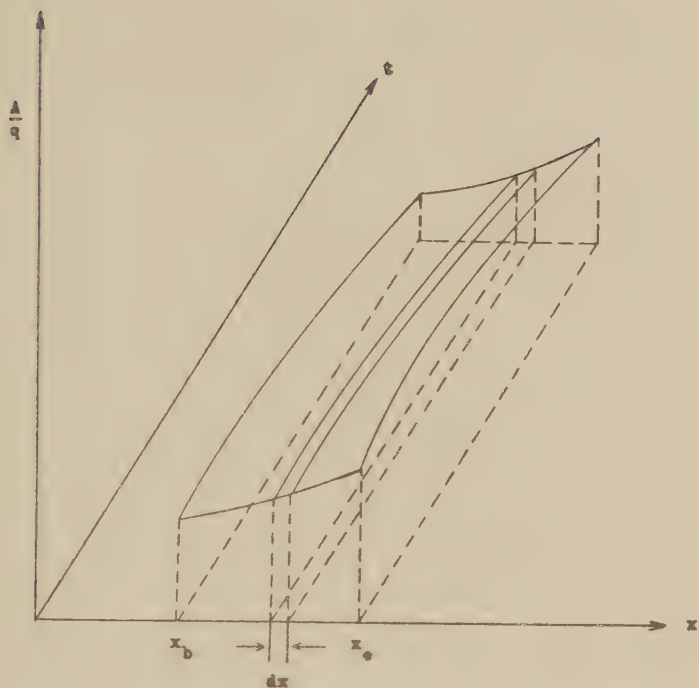


Abb. 2 Die Extremalfläche

welche, wenn wir uns Δx anstelle von dx geschrieben denken, die Einhüllende der gesuchten Integralfäche bilden, wobei die Konzentrationen den Scharparameter bilden. In der vorliegenden Arbeit wollen wir uns auf die Ermittlung der Lagrange'schen Funktion dieses Streifens dx beschränken.

4.5 Die Elimination der zyklischen Variablen (Lit. 18)

Nachdem wir uns auf den Streifen dx beschränkt haben, wollen wir diejenigen Werte $\dot{n}_i$ ermitteln, welche dem Integral (4.24) einen minimalen Wert erteilen. Dafür schreiben wir

$$\dot{n}_i \text{ (extr.)} = p_i \quad (i = 1, 2, \dots, N, L) \quad (4.27)$$

Weiters ist zu beachten, daß der Integrand (4.25) eine homogene Funktion zweiten Grades in den $\dot{n}_i$ ist und die Variablen $\dot{n}_i$ zyklische Variable des Variationsproblems darstellen. Solche Variable, die nicht explizit im Integranden des Variationsproblems erscheinen, sondern nur in Form ihres Differentialquotienten auftreten, wurden von Helmholtz (Lit. 20) als zyklische Variable bezeichnet.

Die Anwendung der Euler'schen Gleichung (Lit. 21, 22) liefert für die erste Variation den Ausdruck

$$\delta dA = \sum_i^L \left\{ \left[\eta_i(t) dL_{\dot{n}_i} \right]_{t_0}^{t_1} + \int_{t_0}^{t_1} \left(dL_{\dot{n}_i} - \frac{d}{dt} dL_{\dot{n}_i} \right) \eta_i(t) dt \right\} ds \quad (4.28)$$

Da in der Lagrange-Funktion (4.26) die n_i nicht explizit auftreten, führt das Verschwinden des rechts stehenden Ausdrucks zu den Bedingungen

$$dL_{\dot{n}_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N, L) \quad (4.29)$$

und damit mit Gl. (4.21) zu

$$dL_{\dot{n}_i} = f_{\dot{n}_i} qdx = \pi_i qdx \quad (i = 1, 2, \dots, L) \quad (4.30)$$

wobei π_1 eine noch aus physikalischen Überlegungen heraus zu bestimmende Konstante darstellt.

Wir müssen jetzt noch das Verschwinden des in Gl. (4.28) in eckigen Klammern stehenden Ausdrucks fordern. Das gebräuchliche Verfahren, eine von einem Parameter abhängige Kurvenschar $n_1(a)$ zu konstruieren, wobei $dn_1(t, a)/da = \eta(t)$ ist und $\eta(t_0) = \eta(t_e) = 0$ gesetzt wird, ist im Fall zyklischer Variabler nicht anwendbar, da die Größen n_1 gar nicht auftreten. Das Verschwinden des obigen Klammerausdrucks wird deshalb nur erreicht, wenn wir in Gl. (4.30) die triviale Lösung $\pi_1 = 0$ wählen.

4.6 Transformation von Routh (Lit. 18, 23)

Um nun eine Lösung für beliebige Werte von π_1 zu erhalten, addieren wir zum Integranden (4.30) das totale Differential $-\dot{n}_1\pi_1 qdx$ und erhalten somit das Variationsproblem des neuen Integranden (Routh'sche Funktion)

$$dL_1^+ = dL_1 - \dot{n}_1\pi_1 qdx \quad (i = 1, 2 \dots L) \quad (4.31)$$

oder

$$dL^+ = dL - \sum \dot{n}_i\pi_i qdx \quad (4.31a)$$

Daß sich bei dieser Transformation von Routh am Variationsproblem nichts ändert, leuchtet unmittelbar ein, weil das hinzutretende Glied $-\dot{n}_1\pi_1 qdx$ nach Gl. (4.30) ein totales Differential ist und dieses die Variationsaufgabe unverändert läßt.

Jetzt gewährleistet die Bedingung

$$dL_{\dot{n}_i}^+ = 0 \quad (i = 1, 2 \dots L) \quad (4.32)$$

einerseits das Verschwinden des in eckigen Klammern stehenden Ausdrucks (Gl. 4.28), andererseits erhalten wir, wenn wir Gl. (4.32) in Gl. (4.31) einsetzen, die Bedingung (4.30) für beliebige Werte von π_i .

Lösen wir das Gleichungsschema (4.32) nach den $\dot{n}_i$ auf, so erhalten wir

$$\dot{n}_i = \psi(t, \pi_i) \quad (i = 1, 2 \dots L) \quad (4.33)$$

Das eingangs gestellte Problem lautet jetzt nicht mehr, die Extremalen p_i zu ermitteln, sondern diejenigen Werte der Konstanten π_i zu bestimmen, die die Bedingung (4.27) erfüllen.

4.7 Der Hilbert'sche Unabhängigkeitssatz (Lit. 18, 19)

Der Hilbert'sche Unabhängigkeitssatz ermöglicht es uns nicht nur, ein bequemes Verfahren zur Ermittlung der Konstanten π_i zu gewinnen, sondern er versetzt uns auch in die Lage, von der bisherigen Beschränkung bei der Wahl der Randbedingungen freizukommen.

Wir gehen im folgenden von der Tatsache aus, daß Gl. (4.30) die Definitionsgleichung der kanonischen Variablen π_i darstellt. Sie wird im vorliegenden Fall zwar als Konstante eingeführt, doch ist die Konstanz nur auf den Streifen dx beschränkt, in

welchem die Werte von c_i (s. Gl. 4.26) als konstant angesehen werden können. Längs der x-Koordinate bzw. der Extremalfläche ist π_i jedoch als Variable anzusehen (s. Abb. 2).

Die Einführung der kanonischen Variablen beruht auf der Tatsache, daß es zwei Möglichkeiten gibt, ein Variationsproblem zu beschreiben (Lit. 24).

Ist nur eine einzige Extremale $y(t)$, in unserem Fall $n(t)$ vorhanden, dann beschreibt die Lagrange-Funktion die gesuchte Kurve (Extremale) $n(t)$ in der n, t -Ebene durch die Koordinaten n, t sowie die dazugehörige Steigung $\dot{n}$.

In der auf Hamilton zurückgehenden kanonischen Form beschreibt man dasselbe Problem im dreidimensionalen Raum durch Angabe der kanonischen Variablen t, n und π_i . Sind im allgemeinen N Extremalen n_i gesucht, dann wird die Lagrange-Funktion des $(N+1)$ -dimensionalen Raumes durch die Größen t, n_i nebst den Richtungen $\dot{n}_i$ beschrieben, während die Hamilton'sche Darstellung den $(2N+1)$ -dimensionalen Raum und dazu die Koordinaten t, n_i und π_i benützt.

Die Größe π_i stellt die kanonische Variable der spezifischen Lagrange-Funktion gemäß der Definition

$$f_{p_i} = \pi_i(\text{extr}) \quad (4.34)$$

dar. Da diese Größe noch von den Konzentrationen c_i abhängt, können wir durch deren Variation die Werte von π_i variieren und diese als Veränderliche auffassen. Die Konzentrationen c_i

kann man aber als Funktionen des Ortes auffassen, und deshalb lassen sich die kanonischen Variablen selbst als Gradienten von Ortsfunktionen darstellen und per def. schreiben

$$\pi_i(\text{extr}) = - \frac{2}{q} \frac{d\mu_i}{dx} \quad (4.35)$$

Die Größe π_i wollen wir als kanonisches Potential bezeichnen, von dem sich nach obiger Definition die kanonische Variable ableitet. Der Ausdruck

$$\pi_i \frac{q}{2} dx = f_{\dot{n}_i} \frac{q}{2} dx = - \frac{d\mu_i}{dx} dx \quad (4.36)$$

stellt dann das kanonische Differential im Streifen dx dar. Der Hilbert'sche Unabhängigkeitssatz erlaubt es uns nun, die Lagrange'schen und Hamilton'schen Formen einander gegenüberzustellen.

Auf die Lagrange-Funktion (4.26) angewandt, schreibt er sich

$$\int_{t_0}^{t_1} \left[dL(p_1, p_2, \dots, p_L) + \sum (\dot{n}_i - p_i) dL_{p_i} \right] dt \leq \int_{t_0}^{t_1} dL(\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dots, \dot{n}_L) dt \quad (4.37)$$

Das links des Gleichheitszeichens stehende Integral ist, wie D. Hilbert in seinem Pariser Vortrag zeigte, von der speziellen Wahl der Funktionen n_i und damit von der Variablen t unabhängig. Aus der Unabhängigkeit vom Integrationsweg folgt die Gleichheit der beiden Integrale, wenn wir das Integral linkerhand auf irgendeinem Weg $n(t)$ und das Integral rechterhand längs einer Integralkurve der Differentialgleichung (4.27) genommen denken. Anderenfalls gilt das Ungleichheitszeichen.

4.8 Die Hamilton'schen charakteristischen Gleichungen

Das in Gl. (4.37) links stehende Integral, im allgemeinen als Eikonal oder Fundamentalfunktion bezeichnet, ist nur vom Anfangs- und Endpunkt abhängig und stellt somit eine Zustandsfunktion dar. Wir wollen dieses Integral mit dem Symbol

$I_{t, n_1(t), n_2(t) \dots n_L(t)}$ bezeichnen. Das Differential von I schreibt sich dann

$$dI = \frac{\partial I}{\partial t} dt + \sum_i \frac{\partial I}{\partial n_i} \dot{n}_i dt \quad (4.38)$$

Stellen wir das Integral des obigen Ausdrucks dem in Gl. (4.37) links stehenden Unabhängigkeitsintegral gegenüber, so erhalten wir

$$\int_{t_0}^{t_1} \left[\frac{\partial I}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial I}{\partial n_i} \dot{n}_i \right] dt = \int_{t_0}^{t_1} \left[(dL - \sum_i p_i dL_{p_i}) + \sum_i dL_{p_i} \dot{n}_i \right] dt \quad (4.39)$$

Durch Vergleich der beiden Seiten in Gl. (4.39) erhält man sofort die fundamentalen charakteristischen Gleichungen

$$I_t = dL - \sum_i p_i dL_{p_i} = -H \quad (4.40)$$

und

$$I_{n_i} = dL_{p_i} = \pi_i(\text{extr}) q dx \quad (4.41)$$

4.9 Die Erdmann-Weierstraß'schen Eckenbedingungen (Lit. 18)

Für jede Phase existiert ein eigenes Eikonale. Durchläuft der Strom nacheinander die Phasen I und II, so gilt

$$\int_{t_g}^{t_e} \frac{dI^{(I)}}{dt} dt + \int_{t_g}^{t_e} \frac{dI^{(II)}}{dt} dt = \int_{t_g}^{t_e} dI \quad (4.42)$$

wenn der Index g den Zeitpunkt des Überschreitens der Phasengrenze bedeutet und $I^{(I)}$ und $I^{(II)}$ die Eikonale in diesen Phasen sind. Integriert ergibt Gl. (4.42)

$$\begin{aligned} I^{(I)}(t_g, n_{ig}) - I^{(I)}(t_o, n_{io}) + I^{(II)}(t_e, n_{ie}) - I^{(II)}(t_g, n_{ig}) = \\ = I(t_o, t_e) \end{aligned} \quad (4.43)$$

Die Koordinaten der Punkte $P(t_g, n_{ig})$ müssen einem extremalen Wert der Funktion $I(t_o, t_e)$ entsprechen. Bildet man also die Ableitungen von Gl. (4.43) nach den t_g und den n_{ig} und setzt die dabei erhaltenen Werte als Bedingung für das Minimum gleich Null, so erhält man

$$\frac{\partial I^{(I)}}{\partial t_g} - \frac{\partial I^{(II)}}{\partial t_g} = 0 \quad (4.44)$$

und

$$\frac{\partial I^{(I)}}{\partial n_{ig}} - \frac{\partial I^{(II)}}{\partial n_{ig}} = 0 \quad (4.45)$$

und unter Berücksichtigung von Gl. (4.40) und Gl. (4.41) die beiden Eckenbedingungen

$$dL^{(I)} - \sum p_i^{(I)} dL_{p_i}^{(I)} = dL^{(II)} - \sum p_i^{(II)} dL_{p_i}^{(II)} \quad (4.46)$$

und

$$dL_{p_i}^{(I)} = dL_{p_i}^{(II)} \quad (4.47)$$

Da die dL homogene Funktionen zweiten Grades in den $\dot{A}_i$ sind, schreibt sich Gl. (4.46) aufgrund des Euler'schen Satzes über homogene Funktionen (Lit. 25)

$$\sum p_i dL_{p_i} = n dL(p_i) \quad (n \hat{=} \text{Grad d. Fkt.}) \quad (4.48)$$

$$\sum p_i^{(I)} dL_{p_i}^{(I)} = \sum p_i^{(II)} dL_{p_i}^{(II)} \quad (4.49)$$

Bei Beachtung von Gl. (4.47) folgt daraus

$$\sum (p_{ig}^{(I)} - p_{ig}^{(II)}) dL_{p_i}^{(I)} = 0 \quad (4.50)$$

und daraus schließen wir weiter auf

$$p_{ig}^{(I)} = p_{ig}^{(II)} \quad (i = 1, 2 \dots L) \quad (4.51)$$

Diese Eckenbedingungen (nach der Zeitkoordinate) bringen die Kontinuität der Ströme beim Durchgang durch die Phasengrenze g zum Ausdruck.

4.10 Die Zustandsfunktion (verkürztes Eikonal)

Wir addieren zu Gl. (4.37) beiderseits das totale Differential
 $-\sum \dot{n}_i \pi_i q dx$, wobei die Größe $\pi_i q dx$ die Gl. (4.30) erfüllen
sollen. Unter Berücksichtigung von Gl. (4.31) schreibt sich
Gl. (4.37) jetzt

$$\int_{t_0}^{t_1} (dL - \sum p_i dL_{p_i}) dt = \int_{t_0}^{t_1} dL^* dt \quad (4.52)$$

Wenden wir auf die linke Seite dieser Gleichung den Euler'schen
Satz über homogene Funktionen (4.48) an und berücksichtigen
weitere Gl. (4.30) und (4.35), so erhalten wir

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^{t_1} \sum p_i d\mu_i dt = & \int_{t_0}^{t_1} \sum \left[\left[\frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L c_i}{q c_L} \right) - \pi_i q \right] \frac{\dot{n}_i}{q} + \right. \\ & \left. + \left[\sum \frac{R_i}{c_L} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L c_i}{q c_L} \right) - \pi_L q \right] \frac{\dot{n}_L}{q} \right] q dx dt \quad (4.53) \end{aligned}$$

Die rechte Seite erscheint hier gemäß den Gleichungen (4.31),
(4.26), (4.23) und (4.19) ausgeschrieben.

Während wir das links stehende Integral in Gl. (4.37) als das
Eikonal I bezeichnet hatten, nennen wir das in Gl. (4.53) auf-
tretende Integral das verkürzte Eikonal im Streifen dx .

Das entspricht dem Übergang von der Wirkungsfunktion zur ver-
kürzten Wirkungsfunktion in der Mechanik. Da die verkürzten
Funktionen durch Hinzufügen eines totalen Differentials zum
Integranden (4.37) entstehen, sind sie ebenfalls unabhängig

vom Weg und damit Zustandsfunktionen. Wir wollen unsere Zustandsfunktion (4.53) im Streifen dx mit dem Symbol dG bezeichnen

$$dG = \int \sum p_i \dot{q}_i dt \quad (4.54)$$

Stoßen zwei Zustandsfunktionen $G^{(I)}$ und $G^{(II)}$ zusammen, so bilden die aufeinanderstoßenden Streifen gewöhnlich eine Ecke. Da die Zustandsfunktion selbst stetig ist, gilt aufgrund von Gl. (4.51)

$$\mu_i^{(I)} = \mu_i^{(II)} \quad (4.55)$$

Diese Beziehung stellt aber nichts anderes dar als die fundamentale Gleichgewichtsbedingung an zwei aneinandergrenzenden Phasen. Des weiteren gibt es nur eine Zustandsfunktion - in unserem Fall die Gl. (4.54) - die völlig identisch mit der freien Enthalpie ist. Diese Tatsache erlaubt es uns, das kanonische Potential μ_i mit dem chemischen Potential gleichzusetzen.

4.11 Die Kräftebilanz (Aktionskräfte)

Eine grundlegende Bedingung für ein abgeschlossenes System lautet, daß die Summe aller Kräfte einschließlich der Zwangskräfte verschwinden muß. Da Gl. (4.54) die Dimension einer Energie besitzt, erhält man daraus die Kräfte durch Division durch die Länge dx . Weiters ist es zweckmäßig, die Kräfte pro Querschnittseinheit zu wählen. Auf diese Weise kommt man zu der am Volumenelement qdx wirkenden Druckdifferenz. Da im stationären

Zustand p_i und $d\mu_i$ unabhängig von der Zeit sind, liefert die Integration von Gl. (4.54) unter Beachtung von Gl. (4.4)

$$\sum_i^L \frac{dn_i}{qdx} d\mu_i = \sum_i^L c_i d\mu_i = 0 \quad (4.56)$$

Diese Bilanz beinhaltet nur die eigentlichen Aktionskräfte, d.h. diejenigen Kräfte, die Arbeit leisten. Sind in unserem System noch Zwangskräfte K_z vorhanden, die auf das Wasser wirken, so lautet die Bilanz

$$\sum_i^L c_i d\mu_i - dP_z = 0 \quad (4.57)$$

wenn mit dP_z die Zwangskräfte pro Volumenelement qdx (Zwangsdrucke) bezeichnet werden.

Es leuchtet ein, daß sich bei Auftreten einer Zwangskraft dP_z die Werte der kanonischen Differentiale $d\mu_i$ gemäß Gl. (4.56) bzw. (4.57) ändern müssen. In unserem Fall nehmen wir an, daß sich im überwiegenden Maße das kanonische Differential des Wassers ändert.

Setzt man in guter Näherung $c_L v_L = 1$, so erhält man aus Gl. (4.57)

$$\sum_i^N c_i d\mu_i + c_L d(\mu_L^0 + v_L P_z) - dP_z = 0 \quad (4.58)$$

$d\mu_L^0$ stellt das kanonische Differential des Wassers bei Fehlen einer Zwangskraft dP_z dar.

Um den physikalischen Sinn der letzten Formel noch genauer zu erläutern, betrachten wir die schematische Darstellung einer Zelle (s. Abb. 3). Im Steigrohr (a) wird Wasser unter Normaldruck P zugetropft, das bei (b) unter demselben Druck wieder abtropft. Die Zwangskraft (Zwangsdruck) dP_z hat ihren Ursprung

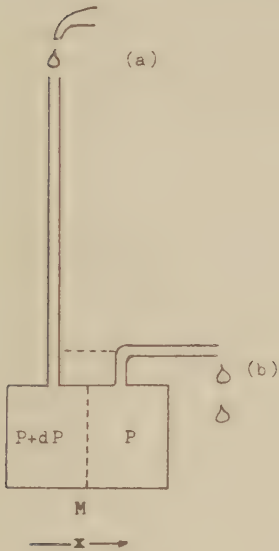


Abb. 3

darin, daß die Wände der Zelle und die Membran M dem hydrostatischen Druck dP einen Widerstand entgegensetzen. Dabei hält die Membran ein Druckgefälle $-dP_z/dx$ aufrecht. Als treibende Kraft des Wassers ist aber keineswegs das Druckgefälle anzusehen, sondern das dadurch erhöhte kanonische Differential $d\mu_L$ im Streifen dx , das, wie der Vergleich von Gl. (4.56) mit Gl. (4.58) lehrt, durch die Beziehung

$$d\mu_L = d(\mu_L^0 + v_L P_z) \quad (4.59)$$

geliefert wird.

4.12 Die Extremalen

4.12.1 Allgemeines

Auf die Frage, welche Werte von P_i bzw. $d\mu_i$ der Funktion dG im Streifen dx einen minimalen Wert erteilen, können wir sofort

eine spezielle Antwort geben.

Das absolute Minimum von dG erhält man, wenn $d\mu_i = 0$ ist. Da damit auch alle Ströme verschwinden, ist dies vom Standpunkt der Transporttheorie aus die triviale Lösung. Sie charakterisiert den dynamischen Gleichgewichtszustand. Kennzeichnen wir diesen Gleichgewichtszustand durch das identische Verschwinden aller Kräfte $c_i d\mu_i$, so ist der Transportzustand durch das Verschwinden der Kräftesumme gekennzeichnet. In Gl. (4.60) müssen also mindestens zwei Kräfte vorhanden sein.

4.12.2 Keine Zwangskräfte

Wenn wir die Extremalbedingung (4.32) auf Gl. (4.31a) anwenden, so liefert sie uns bei Beachtung von Gl. (4.26) sofort das System von $(N+1)$ -Gleichungen

$$\frac{R_i}{c_i} \left[\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L c_i}{q c_L} \right] = q \frac{\pi_i}{2} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.60)$$

$$- \sum \frac{R_i}{c_L} \left[\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L c_i}{q c_L} \right] = q \frac{\pi_L}{2} \quad (4.61)$$

Setzen wir diese Extremalen rechterhand in Gl. (4.53) ein, so erhalten wir

$$\int_{t_0}^{t_1} \sum_i p_i d\mu_i dt = - \int_{t_0}^{t_1} \sum_2^1 \pi_i \dot{n}_i q dx dt \quad (4.62)$$

Die rechte Seite von Gl. (4.62) stellt jetzt die Routh'sche Funktion $\int dL^+$ dt dar.

Man erkennt unmittelbar, daß das Gleichheitszeichen dann gültig ist, wenn die Bedingungen (4.27) und (4.36) erfüllt sind.

Aus den Gleichungen (4.60) und (4.61) erhält man sofort unter Beachtung von Gl. (4.36)

$$R_i \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L c_i}{q c_L} \right) dx = - c_i d\mu_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.63)$$

und

$$\sum R_i \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L c_i}{q c_L} \right) dx = c_L d\mu_L \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.64)$$

Man erkennt hier, daß die Kräftesumme (über alle $N+1 = L$) gemäß Gl. (4.56) verschwinden muß.

Das System (4.63) und (4.64) gestattet es, die Ströme $\dot{n}_i/q$ relativ zum Wasserstrom als Bezugssystem zu berechnen. Man braucht dann nur die $\dot{n}_L/q = 0$ zu setzen.

Ein System, in dem die Ströme auf eine Komponente i bezogen werden, bezeichnet man als i -tes Komponentensystem.

Da die meßtechnische Realisierung eines solchen Systems im allgemeinen nicht möglich ist, wird häufig das baryzentrische System zugrundegelegt. Ein solches System ist wohl in einem freischwebenden Nebel (etwa in einem Gasnebel) erfüllt, sicher aber nicht unter Laborbedingungen, wo sich der Schwerpunkt infolge von Zwangskräften zum Teil beträchtlich verschieben kann.

Im übrigen bemerken wir, daß im stationären Zustand per def. ein System keinerlei Änderungen unterworfen ist. Daher kann sich also auch der Schwerpunkt nicht verschieben. Im stationären Zustand läßt sich ein baryzentrisches System dadurch realisieren, daß wir die begrenzenden Lösungen unseres Systems als Quellen bzw. als Senken der Partikelströme betrachten und diese dadurch aufrechterhalten, daß wir (eventuell mittels halbdurchlässiger Wände) die Partikeln auf reversiblen Weg wieder zurückführen. Dadurch bleibt sicher der Schwerpunkt in Ruhe, wie es in einem stationären Zustand gefordert wird.

Da beim freien System die auf das Lösungsmittel wirkenden Kräfte (bzw. Drucke) der Summe der auf die Ionen wirkenden Kräfte gerade entgegengesetzt sein müssen, gilt hier gemäß Gl. (4.13)

$$\sum_i m_i \frac{\dot{h}_i}{q} = - m_L \frac{\dot{h}_L}{q} \quad (4.65)$$

Die physikalische Interpretation geben wir wie folgt:

Aus der an die Membran angrenzenden Lösung der "Quelle" gelangt ein Wassermolekel mit der Geschwindigkeit $v_L = 0$ in die Membran. Infolge eines Aktivierungsvorganges wird ihm ein Bewegungsimpuls erteilt, der ausreicht, es bis zur anderen Begrenzung zu transportieren, wo es wegen der Reibungsverluste wieder mit der Geschwindigkeit $v_L = 0$ in die "Senke" übertritt. An der Bilanz ändert sich auch dann nichts, wenn dazu eine große Anzahl von Aktivierungsvorgängen erforderlich ist. Beim Aktivierungsvorgang übernehmen die Ionen den Gegenimpuls. In den Quellen bzw.

den Senken wird die Bilanz durch die zuvor erwähnten reversiblen Überförungsprozesse aufrechterhalten.

Setzt man die Bedingung (4.13) bzw. (4.65) in die Kräftegleichungen (4.63) und (4.64) ein, so erhält man

$$R_i \left[\frac{\dot{n}_i}{q} + \sum_{K=1}^L \frac{m_K}{m_L} \frac{\dot{n}_K}{q} \frac{c_i}{c_L} \right] dx = - c_i d\mu_i \quad (4.66)$$

$$- \sum_{i=1}^L R_i \left[\frac{\dot{n}_i}{q} + \sum_{K=1}^L \frac{m_K}{m_L} \frac{\dot{n}_K}{q} \frac{c_i}{c_L} \right] dx = - c_L d\mu_L \quad (4.67)$$

$$(K = 1, 2 \dots i \dots L)$$

4.12.3 Zwangskräfte

Im vorhergehenden Fall verschwindet die Kräftesumme dadurch, daß die auf die Ionen wirkende Kraft von der auf das Wasser wirkenden Kraft kompensiert wird.

Wir wollen uns jetzt einen Fall denken, in dem die Summe aus Ionenkräften und Lösungsmittelkräften von einer Zwangskraft kompensiert wird, die jedoch nur auf das Wasser und nicht auf die Ionen wirkt. Dabei gilt die Bedingung

$$\sum_i^N \frac{K_i}{q dx} + \frac{K_L}{q dx} = dP_Z \quad (4.68)$$

Einen solchen Fall erhält man, wenn man $d\mu_L = 0$ setzt. Diese Bedingung kann man als Randbedingung auffassen bzw. realisieren. Dem Lösungsmittel ist in diesem Fall kein kanonisches

Potential zugeordnet, wohl aber gemäß Gl.(4.63) den Ionen.

Letztere Gleichungen setzen wir rechterhand in Gl. (4.53) ein und erhalten

$$\int_{t_0}^{t_1} p_i d\mu_i dt = \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} -\pi_i \dot{n}_i q dx dt - \int_{t_0}^{t_1} \frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_i \dot{n}_L}{q} - \frac{\dot{n}_L^2}{q} \frac{c_i}{c_L} \right) q dx dt \quad (4.69)$$

Damit gelangen wir zu einer in der klassischen Mechanik fundamentalen Eigenschaft der rechts stehenden Routh'schen Funktion. Diese stellt sich nämlich als eine Hamilton'sche Funktion bezüglich der π_i (d.h. der Ionen) dar und als eine Lagrange'sche Funktion bezüglich der $\dot{n}_L$ (d.h. des Lösungsmittels).

Gl. (4.69) gehorcht der Euler'schen Gleichung, die uns folgende Beziehung liefert

$$\frac{\dot{n}_L}{q c_L} \sum R_i c_i = \frac{1}{2} \sum \frac{R_i \dot{n}_i}{q} \quad (4.70)$$

Setzen wir diesen Ausdruck in die linke Seite der Kräftegleichung (4.63) ein, so erhalten wir nach Summation für die Kräftesumme der Ionen

$$\frac{1}{2} \sum \frac{R_i \dot{n}_i}{q} = - \sum c_i d\mu_i \quad (4.71)$$

Während nun im Fall des freien Systems die auf das Lösungsmittel wirkende Kraft der auf die Ionen wirkenden Kraft gerade entgegengesetzt ist, sind im Fall des erzwungenen Systems

beide Kräfte gleichgerichtet und ihrem Betrag nach gleich groß.

Im ersten Fall muß die Kräftesumme unmittelbar verschwinden, während sie im zweiten Fall endlich ist und gemäß Gl. (4.68) durch eine Zwangskraft kompensiert wird.

Es schreibt sich damit die Kräftesumme (4.68) im erzwungenen System unter Beachtung von Gl. (4.71) und des eben Gesagten

$$-\left[\frac{1}{2} \sum \frac{R_i \dot{n}_i}{q} + \frac{1}{2} \sum \frac{R_i \dot{n}_i}{q} \right] = 2 \sum c_i d\mu_i \quad (4.72)$$

oder

$$\sum \frac{R_i \dot{n}_i}{q} = - 2 \sum c_i d\mu_i \quad (4.73)$$

4.12.4 Das Reflexionsgesetz der Membran

Die nachstehende Abbildung veranschaulicht den Unterschied zwischen dem freien und dem erzwungenen System

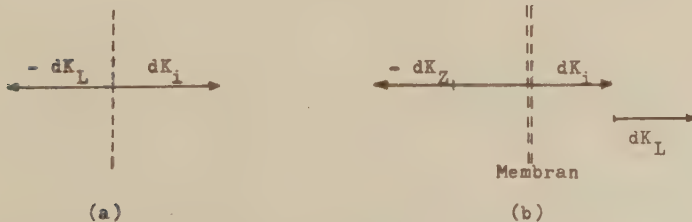


Abb. 4 Kräftekompensation (schematisch)

Abb. 4(a) stellt die Kräftekompensation im freien System dar, Abb. 4(b) die im erzwungenen System. Auf die Membran wirken jetzt also die Kraft der Ionen und die des Lösungsmittels. Da beide Kräfte gleich groß sind, folgt daraus, daß die Beträge der zu kompensierenden Kräfte im Fall des erzwungenen Systems doppelt so groß sind wie im Fall des freien Systems.

4.13 Das kombinierte System

Wie wir im vorhergehenden Kapitel gezeigt haben, führen die Kräftekompensationen im freien und im erzwungenen System zu zwei einander entgegengerichteten Lösungsmittelströmen. Addieren wir beide Ströme unter Aufrechterhaltung der Isotonie, d.h. $\mu_L = 0$, so erhalten wir den resultierenden gesamten Wasserstrom, den uns auch das Experiment liefert.

Wenn wir uns auf zwei Kationensorten 1 und 2 und eine Anionensorte A beschränken wollen, so schreibt sich das Schema des kombinierten Systems gemäß Gl. (4.63)

$$R_1 \left(\frac{\dot{n}_1^+}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q}(\text{total}) \frac{c_1^+}{c_L} \right) dx = c_1^+ d\mu_1 \quad (4.74)$$

$$R_2 \left(\frac{\dot{n}_2^+}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q}(\text{total}) \frac{c_2^+}{c_L} \right) dx = c_2^+ d\mu_2 \quad (4.75)$$

und

$$R_1 \left(\frac{\dot{n}_1^{++}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q}(\text{total}) \frac{c_1^{++}}{c_L} \right) dx = c_1^{++} d\mu_1 \quad (4.76)$$

$$R_2 \left(\frac{\dot{n}_2^{++}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q}(\text{total}) \frac{c_2^{++}}{c_L} \right) dx = c_2^{++} d\mu_2 \quad (4.77)$$

$$R_A \left(\frac{\dot{n}_A^{++}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q}(\text{total}) \frac{c_A^{++}}{c_L} \right) dx = c_A^{++} d\mu_A \quad (4.78)$$

Das erzwungene System ist hier mit + und das freie System mit ++ gekennzeichnet. Der gesamte, vom freien und vom erzwungenen System verursachte, Wasserstrom wird durch $\dot{n}_L/q(\text{total})$ dargestellt.

Addition von Gl. (4.74) und (4.76) sowie von Gl. (4.75) und (4.77) liefert uns die Abhängigkeit der Ströme von den beiden chemischen Potentialen der Kationensorten 1 und 2. Fügen wir zu den erhaltenen Ausdrücken jeweils Gl. (4.78) hinzu, so erhalten wir die Ströme als Funktion der chemischen Potentiale der Neutralsalze, wenn wir dabei die Beziehungen

$$\dot{n}_i^{++} = \dot{n}_i \frac{c_i^{++}}{c_i^+ + c_i^{++}} \quad (4.79)$$

$$(i = 1, 2, A)$$

$$\dot{n}_i^+ = \dot{n}_i \frac{c_i^+}{c_i^+ + c_i^{++}} \quad (4.80)$$

beachten:

$$\frac{\dot{n}_1}{q} \frac{R_1}{c_1^+ + c_1^{++}} + \frac{\dot{n}_A^{++}}{q} \frac{R_A}{c_A^{++}} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{R_1 + R_2}{c_L} = \frac{d\mu_{1,A}}{dx} \quad (4.81)$$

$$\frac{\dot{n}_2}{q} \frac{R_2}{c_2^+ + c_2^{++}} + \frac{\dot{n}_A^{++}}{q} \frac{R_A}{c_A^{++}} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{R_1 + R_2}{c_L} = \frac{d\mu_{2,A}}{dx} \quad (4.82)$$

Zur Ermittlung des kombinierten Wasserstroms bedienen wir uns im Fall des erzwungenen Systems der Gl. (4.70), die sich mit Hilfe der Beziehung (4.80)

$$\frac{\dot{n}_L^+}{q} = \frac{1}{2} \frac{\dot{n}_1}{q} \frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} \frac{c_L}{c_1^+ + c_1^{++}} \quad (4.83)$$

schreibt, wobei noch die Bedingungen

$$\dot{n}_1^+ + \dot{n}_2^+ = 0 \quad \text{und} \quad c_1^+ = c_2^+$$

beachtet wurden.

Im Fall des freien Systems wenden wir Gl. (4.13) an, die unter Beachtung von Gl. (4.79) sowie mit

$$\dot{n}_A = \dot{n}_A^{++} = \dot{n}_1^{++} + \dot{n}_2^{++}$$

$$\frac{\dot{n}_L^{++}}{q} = - \frac{\dot{n}_1}{q} \frac{m_1 - m_2}{m_L} \frac{c_1^{++}}{c_1^+ + c_1^{++}} - \frac{\dot{n}_A}{q} \frac{m_2 + m_A}{m_L} \quad (4.84)$$

lautet. Dabei wurde die Donnan-Ionenkonzentration der beiden Kationensorten 1 und 2 gleich groß (d.h. $c_1^{++} = c_2^{++}$) gewählt.

Addiert man jetzt Gl. (4.83) und (4.84), so liefert dies den resultierenden Gesamtwasserstrom

$$\frac{\dot{n}_L}{q} = \frac{\dot{n}_L^+}{q} + \frac{\dot{n}_L^{++}}{q} =$$

$$\frac{\dot{n}_1}{q} \left[\frac{1}{2} \frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} \frac{c_L}{c_1^+ + c_1^{++}} - \frac{m_1 - m_2}{m_L} \frac{c_1^{++}}{c_1^+ + c_1^{++}} \right] - \frac{\dot{n}_A}{q} \frac{m_2 + m_A}{m_L} \quad (4.85)$$

Gleichung (4.85) gibt eindeutig die Abhängigkeit der Richtung des Wasserstroms von den in Klammern stehenden Ausdrücken wieder.

Vernachlässigen wir nämlich das letzte Glied in Gl. (4.85) - was bei extrem hohen Konzentrationen nicht mehr zulässig wäre - so bestimmen die beiden in eckigen Klammern stehenden Ausdrücke die Richtung des Wasserstroms.

Der Inversionspunkt des kombinierten Systems, in dem sich die Richtung des Wasserstroms umkehrt, ist durch die Bedingung $\dot{n}_L = 0$ bestimmt. Wir erhalten ihn, wenn wir den in eckigen Klammern stehenden Ausdruck in Gl. (4.85) gleich Null setzen. Somit ergibt sich

$$\frac{1}{2} \frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} c_L = c_1^{++} \frac{m_1 - m_2}{m_L} \quad (4.86)$$

Die Donnan-Ionenkonzentration für den Inversionspunkt errechnet sich daraus zu

$$c_1^{++} = \frac{1}{2} \frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} \frac{m_L}{m_1 - m_2} c_L \quad (4.87)$$

5. Experimente

5.1 Die osmotische Zelle

Die zur Messung des Volumentransportes verwendete Apparatur (s. Abb. 5, 6) bestand im wesentlichen aus zwei identischen, aus Plexiglasvollstücken herausgedrehten Kammern (Lit. 6), zwischen denen die Membran eingespannt war.

Da eine Zellhälfte einem Überdruck von über einer Atmosphäre ausgesetzt war, wurde zur mechanischen Unterstützung der Membran hinter dieser eine Glasfritte 1 G O angebracht.

Um die beiden Zellkammern gegeneinander abzudichten, wurden vor der Membran und hinter der Glasfritte je ein weicher Silikonkautschukring des entsprechenden Durchmessers eingesetzt. Mittels vier langer Schrauben wurden die beiden Zellhälften fest aneinandergespreßt.

Jede Kammer wurde mit vier Bohrungen für die Zu- und Ableitungsröhrchen sowie für Thermometer und Meßkapillare versehen. Um ein Austreten von Lösung zwischen den Bohrungen und den Zuleitungen zu verhindern, mußten letztere sorgfältig abgedichtet werden.

Dazu wurden über die Glasröhrchen kurze Gummischlauchstücke geschoben, die sich beim Anziehen der in die Bohrungen passenden Schrauben M 18x1,5 mm derart verdickten, daß zwischen Glasröhrchen und Zellenwand keine Flüssigkeit mehr austreten konnte.

Zur Messung des Volumentransports wurde eine 1 ml Meßkapil-

lare mit einem inneren Durchmesser von 0,272 cm verwendet, die in Teilstriche von $1/100 \text{ cm}^3$ unterteilt war.

Da für unsere Versuche eine gründliche Durchmischung der an die Membran angrenzenden Lösungen unerlässlich war (Lit. 26), wurde die osmotische Zelle mit einer geeigneten Rührvorrichtung versehen. Nur so konnte man die an der Membran anliegenden Konzentrationen mit den Außenkonzentrationen gleichsetzen und damit die absoluten Größen der auftretenden Partikelströme in Abhängigkeit von den Konzentrationen messen.

Verzichtet man nämlich auf eine ausreichende Durchmischung der Elektrolyte, so bilden sich nach einer gewissen Anlaufzeit an den Membrangrenzflächen sogenannte Diffusionspolster, die auf eine Verarmung des jeweiligen Elektrolyten zurückzuführen sind (Lit. 27). Da in diesem Fall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht der Ionentransport durch die Membran, sondern die freie Diffusion der Ionen in der Lösung ist, können beträchtliche Abweichungen der anliegenden Konzentration von der "wahren" auftreten.

In die beiden inneren Stirnflächen der Zellkammern wurden daher zwei kreisförmige Vertiefungen gefräst, in die zwei Teflonmagnetstäbchen genau hineinpaßten. Außerhalb der Zelle wurden zwei Permanentmagnete so drehbar angeordnet, daß sie nach dem Prinzip des Magnetrührers die beiden Teflonmagnetstäbchen im Inneren der Zelle mitnahmen und somit auf beiden Seiten eine gleiche Rührgeschwindigkeit garantierten (Abb. 5). Der Antrieb erfolgte durch einen Spaltpolmotor über ein Untersetzungsgetriebe mit 200 U/min.

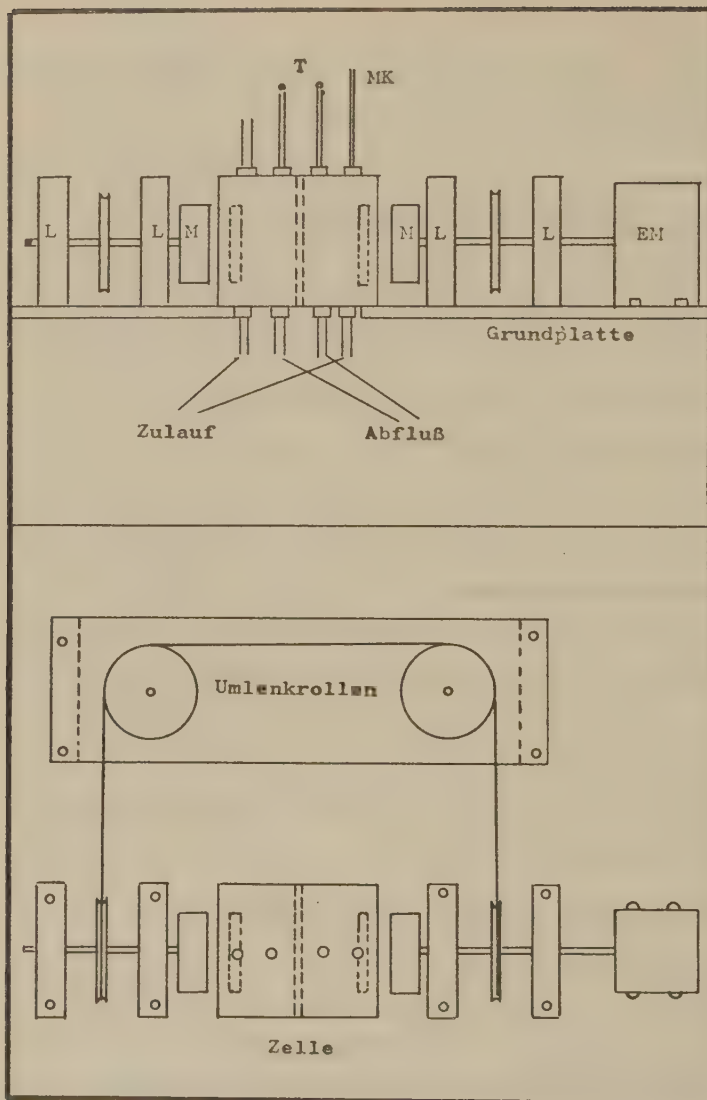


Abb. 5 Zellenaufbau (schematisch)

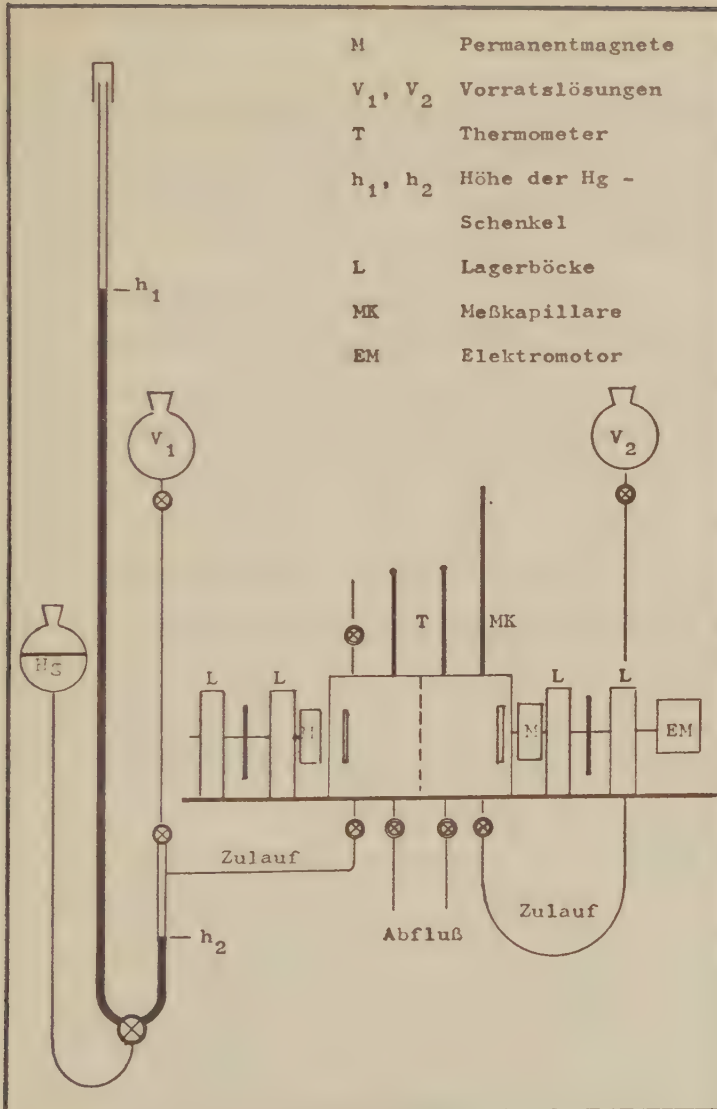


Abb. 6 Versuchsaufbau (schematisch)

Die Schwierigkeiten, die bei Konstruktionen mit Stopfbuchsen etc. auftreten (z.B. Undichtigkeiten bei höheren Drucken, lokale Reibungswärme, Korrosion usw.), konnten auf diese Weise vermieden werden.

Eine Beeinflussung der Transporterscheinungen durch das Magnetfeld kann man praktisch ausschließen, da einerseits das Feld sehr schwach ist und andererseits - falls Kräfte auf die Ionen und das Wasser wirken sollten - nach $K = e_0 (v \times B)$ nur Kräfte und damit Bewegung senkrecht zur Transportachse auftreten.

Die erwünschten Druckdifferenzen wurden mit Hilfe eines U-Rohres erzielt, in dem die Höhe einer Quecksilbersäule durch Heben oder Senken eines mit Quecksilber gefüllten Vorratsgefäßes kontinuierlich variiert wurde. So konnten stufenweise Drucke von 0,25, 0,50, 0,75 bis 1,0 (atü) angelegt werden.

5.2 Die Membranen

Ionenaustauschermembranen sind Folien (mit oder ohne inertem Stützgewebe) aus meist organischen Kondensationsprodukten, die infolge Einbaus von sauren oder basischen Gruppen - z.B. Sulfo- oder Aminogruppen - Ionenaustauschereigenschaften besitzen. Im ersteren Fall haben wir es mit einem Kationen-, im letzteren mit einem Anionenaustauscher zu tun.

Chemisch betrachtet, sind Ionenaustauschermembranen auf Kunstharzbasis unlösliche, begrenzt quellfähige Polyelektrolyte, die ihrer Zusammensetzung nach einerseits in homogene Membra-

nen und andererseits in heterogene Membranen eingeteilt werden. Erstere bestehen nur aus Ionenaustauscherharz, letztere aus dem Austauschermaterial und einem inerten Bindegewebe, das der Membran größere mechanische Festigkeit geben soll (Lit. 9, 28).

Für unsere Untersuchungen wurden Kationen- wie Anionenaustauschermembranen verwendet.

Bei der Kationenaustauschermembran, die mit einem inerten Stützgewebe versehen war, handelte es sich um ein Kondensationsprodukt aus Phenolsulfonsäure mit Formaldehyd (PSSF) der Firma Bayer, Leverkusen.

Als Anionenaustauschermembranen verwendeten wir Produkte verschiedener Firmen:

- a) Eine homogene Membran AMFion A 60 der AMFion Products, American Machine & Foundry Company, Stamford, Connecticut, USA. In der porösen Polyäthylenfolie war Polystyrol mit quaternären Aminogruppen eingebettet, die die Austauscherfunktion ausübten.
- b) Eine inhomogene Membran Nepton 111 BZL 183 der Ionics Inc. Cambridge, Massachusetts, USA. Der Austauscher war mit einem Stützgewebe aus Dynel versehen und bestand aus Polystyrol-Divinylbenzol mit tertiären und quaternären Aminogruppen.
- c) Eine inhomogene Membran der Firma Bayer, Leverkusen, bei der es sich um ein Polykondensat aus Phenoxyäthylammonium-

chlorid, Diphenyläther und Paraformaldehyd (PDP), mit den Festionen $N^+(CH_3)_4$ als Ankergruppen handelte.

Die Dicke der Membranen erfuhr bei wechselnden Salzkonzentrationen innerhalb der Fehlergrenzen keine Änderung. Die wichtigsten technischen Daten der Membranen sind in Tabelle 1 festgehalten.

Während bei früheren Arbeiten (Lit. 29, 30) die Membranfläche maximal 10 cm^2 betrug, arbeiteten wir mit einer Membran mit ca 20 cm^2 Fläche, was natürlich größere und damit besser meßbare Wasser- bzw. Ionenströme ergab.

Tabelle 1

a) PSSF, AMFion

Membran	PSSF	AMFion A 60
Hersteller	Bayer, Leverkusen	AMFion Products, USA
permeabel für	Kationen	Anionen
Aufbau	Phenolsulfon- säure, Formaldehyd	Polystyrol, quatern. Aminogruppen
Dicke	$0,03 \text{ cm}$	$0,03 \text{ cm}$
Fläche	$19,64 \text{ cm}^2$	$19,64 \text{ cm}^2$
Volumen	$0,59 \text{ cm}^3$	$0,59 \text{ cm}^3$
Austauschkapazität	$0,98 \text{ mval}$	$0,77 \text{ mval}$
Kapazität/Vol	$1,65 \text{ mval/cm}^3$	$1,31 \text{ mval/cm}^3$
Beständigkeit gegen		
Temperatur	ca 60° C	ca 50° C

Forts. von Tabelle 1

Beständigkeit gegen

Austrocknen	Rißbildung	gut, Schrumpfung
-------------	------------	------------------

Beständigkeit gegen

Säuren	sehr gut	gut
--------	----------	-----

Beständigkeit gegen

Laugen	gut	gut
--------	-----	-----

mechanische Bestän-

digkeit	gut	sehr gut
---------	-----	----------

Aussehen	hellbraun, durch-	farblos, transparent
	scheinend, mit	
	Stützgewebe	

b) Nepton, PDP

Membran	Nepton 111 BZL 183	PDP
Hersteller	Ionics Inc., USA	Bayer, Leverkusen
permeabel für	Anionen	Anionen
Aufbau	Polystyrol, DVB, tert. u. quatern. Aminogruppen	Phenoxyäthylammonium- chlorid, Diphenyl- äther, Paraformaldehyd
Dicke	0,06 cm	0,03 cm
Fläche	19,64 cm ²	19,64 cm ²
Volumen	1,18 cm ³	0,59 cm ³
Austauschkapazität	1,41 mval	0,84 mval
Kapazität/Vol	1,18 mval/cm ³	1,42 mval/cm ³
Beständigkeit gegen		
Temperatur	50° C	60° C

Forts. von Tabelle 1

Beständigkeit gegen		
Austrocknen	Rißbildung	Rißbildung
Beständigkeit gegen		
Säuren	gut	gut
Beständigkeit gegen		
Laugen	bei Konzentrationen c	2n Zersetzung
mechanische Bestän-		
digkeit	sehr empfindlich	empfindlich
Aussehen	hellbraun, Gewebe	hellbraun, mit
	aus Dynel	Stützgewebe

Weitere Angaben zu PSSF (Lit. 27)

Kationenraumladung	$0,166 \cdot 10^3 \text{ Ascm}^{-3}$
Wassergehalt in H^+ Form	22,8 mol H_2O /val Ion
in Li^+ Form	16,4 - " -
in K^+ Form	10,3 - " -
in Na^+ Form	13,0 - " -
Festionenkonzentration c_F	$0,79 - 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ molIon/cm}^3 H_2O$

5.3 Die Lösungen

4.3.1 Die einfache binäre Osmose

Da wir uns auf den isotonen Fall beschränken wollten, d.h. $\mu_L = 0$, mußten alle verwendeten Lösungen die gleiche Wasseraktivität besitzen. Zu diesem Zweck stellten wir jeweils

eine Eichkurve auf, in der der Logarithmus der Wasseraktivität als Funktion der Molarität aufgetragen wurde (Abb. 7,8). Die den Salzlösungen entsprechenden Wasseraktivitäten bzw. Konzentrationen sind jeweils an den Salzsäure- bzw. Kalilaugekonzentrationen orientiert (Tab. 2, 3).

Tabelle 2

$- 10^5 \log a_w$	a_w	HCl	LiCl	NaCl	KCl
148	0,99660	0,1	0,1	0,1	0,1
296	0,99320	0,2	0,2	0,2	0,2
762	0,98262	0,5	0,51	0,53	0,55
1628	0,96324	1,0	1,03	1,11	1,16
3735	0,91750	2,0	2,06	2,40	2,61
6324	0,86452	3,0	3,08	3,74	4,00
9474	0,80401	4,0	4,18	5,16	--
17328	0,67106	6,0	6,67	--	-- (Lit.31)

Tabelle 3

$- 10^5 \log a_w$	a_w	KOH	KCl	KJ
144	0,99670	0,1	0,1	0,1
286	0,99340	0,2	0,2	0,2
575	0,98685	0,4	0,4	0,43
887	0,97981	0,6	0,62	0,65
1200	0,97275	0,8	0,84	0,89
1525	0,96550	1,0	1,06	1,13
3557	0,92136	2,0	2,49	2,64 (Lit. 32)

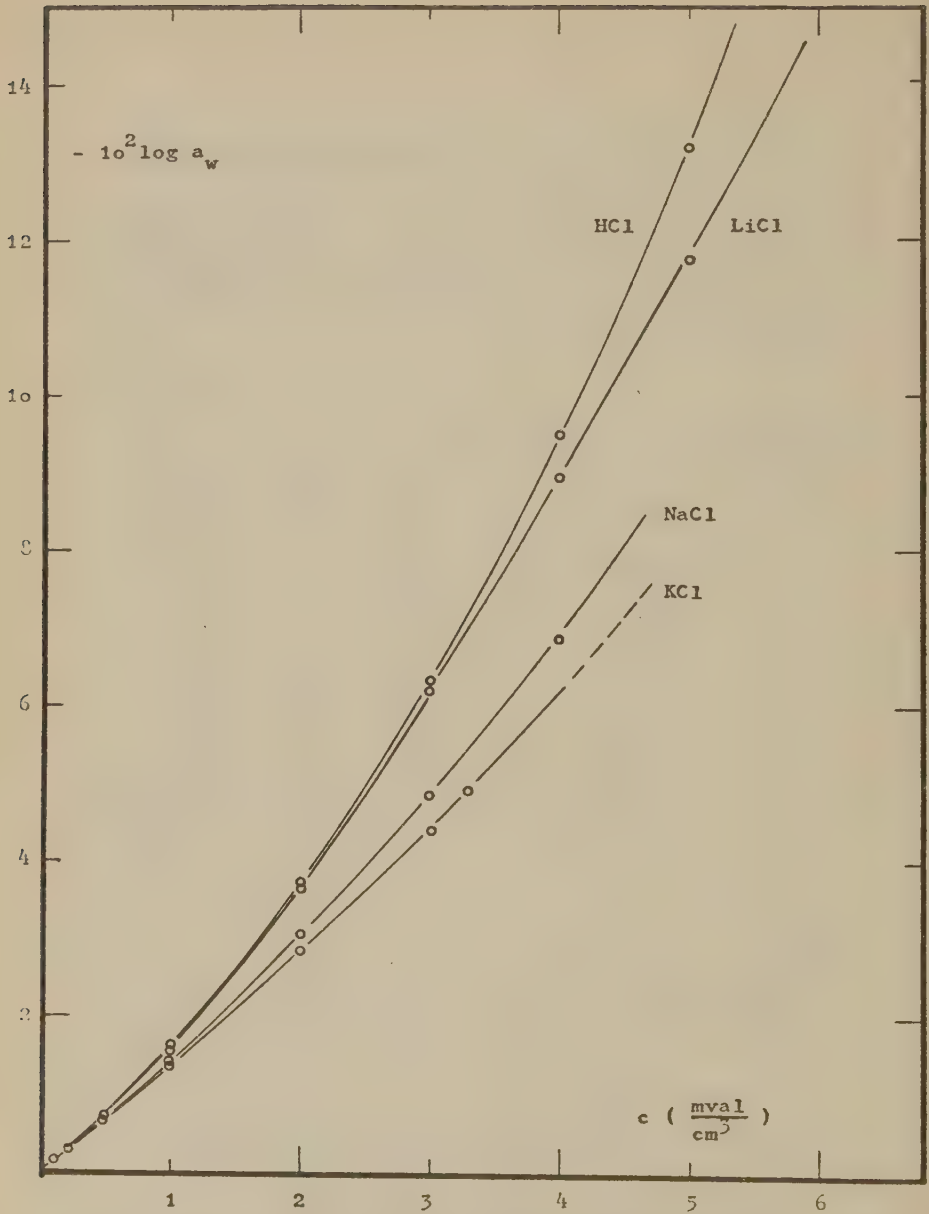


Abb. 7 Eichkurve (Log. d. Wasseraktivität als Funktion der Konzentration)

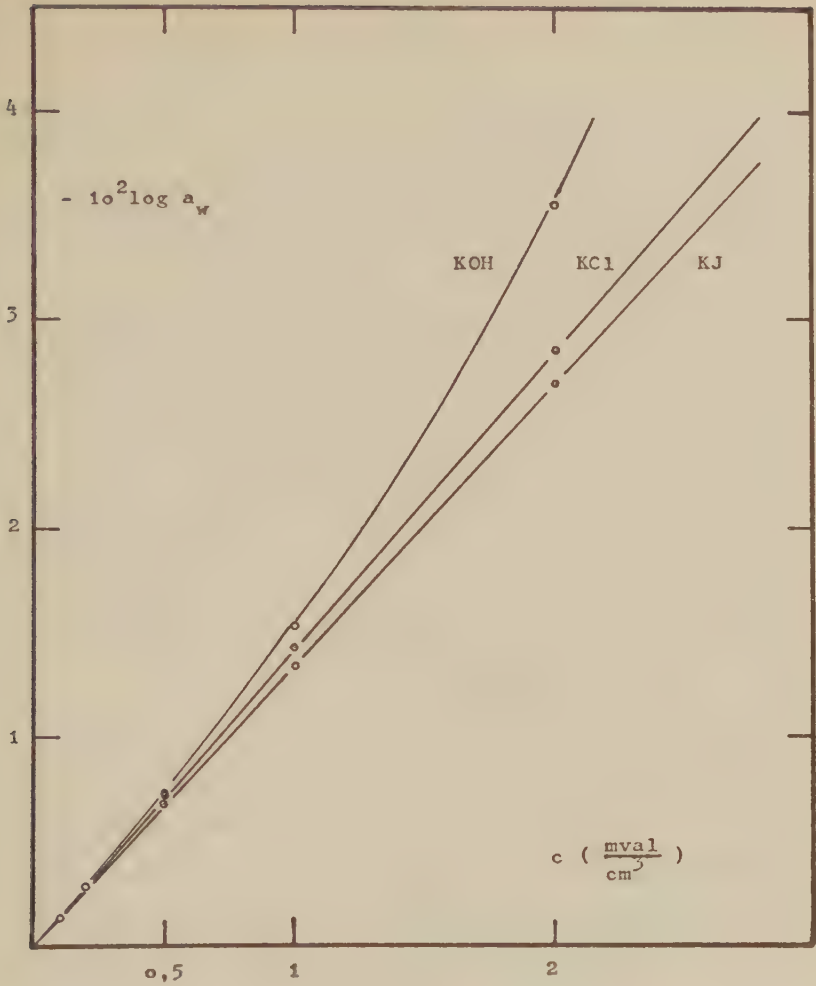


Abb. 8 Eichkurve (Log. d. Wasseraktivität als
Funktion der Konzentration)

5.3.2 Die Mischformosmose

Im Fall der einfachen binären Osmose werden zwei verschiedene Lösungen A und B gleicher Wasseraktivität durch eine Ionenaustauschermembran getrennt.

Ersetzt man auf einer Seite der Membran die reine Lösung B durch eine Mischung AB mit genau definierter Zusammensetzung $\gamma_A = c_A / (c_A + c_B)$, so gelangen wir zur sogenannten Mischformosmose. In diesem Fall stellt sich nun insbesondere die Frage, wie hier die Isotonie aufrechterhalten werden kann, da bei höheren Konzentrationen das Dalton'sche Gesetz nicht mehr gültig ist. Mischt man nämlich zwei verschiedene Lösungen gleichen Dampfdrucks, so wird der Dampfdruck der Mischung von dem der reinen Lösung verschieden sein.

Da es zu umständlich wäre, den Dampfdruck jeder einzelnen Mischung experimentell zu bestimmen und daraus die resultierende isotone Lösung der Reinform zu ermitteln, muß eine Methode gefunden werden, die mittleren Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Komponenten in der Mischung zu errechnen.

Hält man im Fall einer Mischung von Salzsäure und Alkalihalogenid jeweils die Gesamtkonzentration $c = c_1 + c_2$ konstant (c_1 = Konzentration der Salzsäure, c_2 = Konzentration des Alkalihalogenids), so zeigt das Ergebnis experimenteller Untersuchungen (Lit. 33, 34, 35) eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus des mittleren Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure $\log f_1$ von $\gamma_1 = c_1 / (c_1 + c_2)$ und damit auch von c_1 (s. Abb.9).

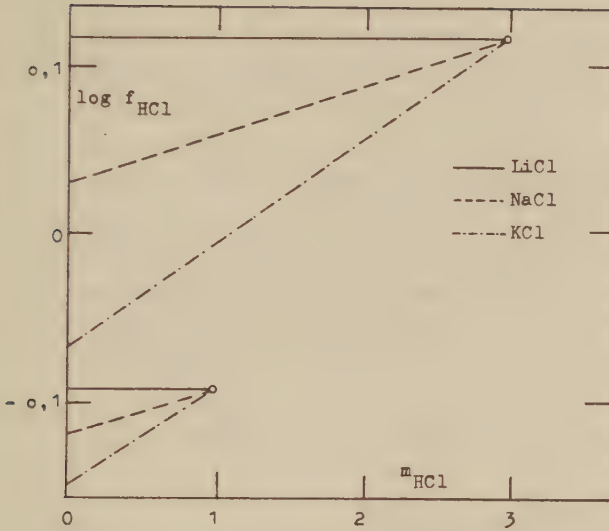


Abb. 9 (Lit. 33)

Dies gilt bei Zusatz von Alkalihalogeniden zum Teil bis zu Gesamtkonzentrationen von $c = 6n$, wobei die Neigungen der Geraden für die betreffenden Zusatzsalze verschieden sind.

Bezeichnet man den jeweiligen durch Extrapolation der Geraden auf $c_1 = 0$ erhaltenen Wert für f_1 mit $f_{1,2}$ ($f_{1,2}$ stellt also den Grenzwert für $\lim f_1$ dar), so kann man diese Ergebnisse allgemein darstellen durch

$$\log f_1 = \log f_{1,\text{rein}} - ac_2 = \log f_{1,2} + ac_1 \quad (5.1)$$

Analog gilt für die andere Komponente der Mischung

$$\log f_2 = \log f_{2,\text{rein}} - bc_1 = \log f_{2,1} + bc_2 \quad (5.2)$$

a und b hängen bei gegebener Temperatur nur von der Gesamtkonzentration c ab. Diese sogenannte Harned'sche Regel gilt nicht nur für Alkalihalogenide, sondern auch für zahlreiche andere Mischungen starker Elektrolyte.

Mittels der Gibbs-Duhem'schen Gleichung lassen sich nun einerseits Beziehungen zwischen den Konstanten a und b und andererseits zwischen diesen und anderen thermodynamischen Größen ableiten (Lit. 36, 37, 38).

Man erhält damit schließlich die für uns wichtige Beziehung

$$b = a + \frac{55,51}{c^2} \log \frac{a_{\text{w}(1)\text{rein}}}{a_{\text{w}(2)\text{rein}}} \quad (5.3)$$

worin $a_{\text{w}(1)\text{rein}}$ bzw. $a_{\text{w}(2)\text{rein}}$ die Aktivitäten des Wassers in den reinen Lösungen der Konzentration c des Salzes 1 bzw. 2 bedeuten.

Ist a bekannt, so kann man b mit Hilfe der entsprechenden Werte für die Wasseraktivitäten einfach berechnen. Kennt man nun a und b, so lassen sich mit den Gleichungen (5.1) und (5.2) $\log f_1$ und $\log f_2$ bzw. f_1 und f_2 ermitteln.

Bezeichnet man den mittleren Aktivitätskoeffizienten der Mischung mit f, so gilt

$$f = \gamma_1 f_1 + \gamma_2 f_2 \quad (5.4)$$

oder

$$cf = c_1 f_1 + c_2 f_2 \quad (5.5)$$

Trägt man in einer Eichkurve (Abb. 10) c gegen cf auf, so lassen sich daraus die den verschiedenen Mischungen zugehörigen Salzsäurekonzentrationen gleicher Wasseraktivität direkt ablesen.

Da wir uns im Experiment auf das System $HCl/HCl+LiCl$ beschränken wollen, sind in Tabelle 4 nur die zur Berechnung von a und b erforderlichen Werte (Lit. 31, 32) von Salzsäure und Lithiumchlorid angegeben.

In Tabelle 5 findet man bei vorgegebener Gesamtkonzentration und Molenbruch die der Isotonie entsprechende Salzsäurekonzentration.

Tabelle 4

c	$\log f_{\text{HCl}}$	f_{HCl}	$\log f_{\text{LiCl}}$	$-10^5 \log a_{\text{wH}}$	$-10^5 \log a_{\text{wLi}}$
0,1	- 0,0991	0,796	- 0,10846	148	148
0,2	- 0,1157	0,766	- 0,12148	296	293
0,5	- 0,1209	0,757	- 0,13966	762	747
1,0	- 0,0915	0,810	- 0,12090	1628	1579
2,0	0,0082	1,019	- 0,03668	3739	3662
3,0	0,1206	1,320	0,06967	6324	6194
4,0	0,2460	1,762	0,19145	9474	8922
5,0	0,3757	2,375	0,30535	13141	11700
6,0	0,5078	3,220	0,42813	17328	15000

c	$c f_{\text{HCl}}$	f_{LiCl}	$c f_{\text{LiCl}}$	a_{wHCl}	a_{wLiCl}
0,1	0,0796	0,779	0,0779	0,9966	0,9966
0,2	0,1532	0,756	0,1512	0,9932	0,9933
0,5	0,3785	0,725	0,3625	0,9826	0,9830
1,0	0,810	0,757	0,757	0,9632	0,9643
2,0	2,038	0,919	1,838	0,9175	0,9191
3,0	3,960	1,174	3,522	0,8645	0,8671
4,0	7,048	1,554	6,216	0,8040	0,8143
5,0	11,875	2,020	10,100	0,7389	0,7640
6,0	19,320	2,680	16,080	0,6710	0,7080

(Lit. 31, 32)

Tabelle 5

c	δ_{HCl}	f_{HCl}	f_{LiCl}	f_{HClrein}	$c f_{\text{HClrein}}$	c_{HCl}
0,1	0,2	0,794	0,783	0,785	0,0785	0,10
	0,4	0,794	0,787	0,790	0,0790	0,10
	0,6	0,794	0,791	0,792	0,0792	0,10
	0,8	0,794	0,795	0,794	0,0794	0,10
1,0	0,2	0,806	0,767	0,775	0,775	0,97
	0,4	0,806	0,776	0,788	0,788	0,98
	0,6	0,806	0,786	0,798	0,798	0,99
	0,8	0,806	0,796	0,804	0,804	1,00
3,0	0,2	1,311	1,200	1,228	3,684	2,91
	0,4	1,311	1,214	1,253	3,759	2,94
	0,6	1,311	1,227	1,277	3,831	2,96
	0,8	1,311	1,241	1,297	3,891	2,99
4,0	0,2	1,816	1,622	1,662	6,648	3,90
	0,4	1,802	1,693	1,737	6,948	3,98
	0,6	1,789	1,767	1,780	7,120	4,00
	0,8	1,775	1,843	1,788	7,152	4,03
6,0	0,2	3,548	3,033	3,136	18,816	5,94
	0,4	3,463	3,431	3,442	20,652	6,13
	0,6	3,380	3,883	3,581	21,486	6,21
	0,8	3,299	4,393	3,516	21,096	6,18

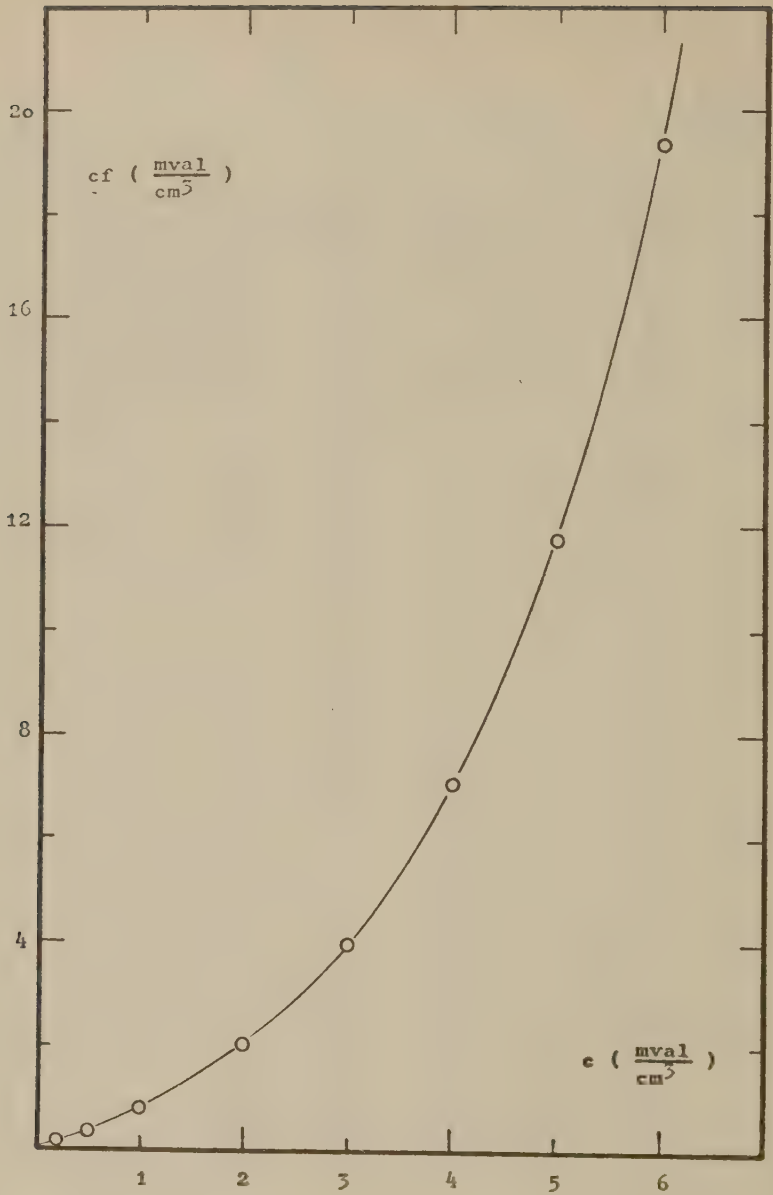


Abb. 10 Eichkurve (cf_{HCl} als Funktion von c_{HCl})

5.4 Durchführung der Messungen

Die jeweils verwendete Membran wurde zunächst durch wechselweises Eintauchen in die entsprechenden Lösungen mehrmals umgeladen (sogenanntes Einfahren oder Aktivieren). Dies erfolgte in Abständen von 15 Minuten und unter kräftigem Rühren.

Bei den Kationenaustauschermembranen geschah dies mit 2n HCl und 2n KCl, bei den Anionenaustauschermembranen mit 1n KOH und 1n KCl.

Danach wurde die Membran zwischen die Zellhälften geklemmt, der Rührmotor eingeschaltet und die Zelle sofort mit Meßlösung gefüllt. Dabei war darauf zu achten, daß sich zwischen Membran und Fritte keine Luftblasen bildeten, da diese sonst die Membranfläche verkleinert und somit die Messung verfälscht hätten.

Nach etwa 15 Minuten wurden die Lösungen erneuert und der Rührmotor ausgeschaltet. Nach ca 12 Stunden schaltete man dann zunächst wieder die Rührung ein und spülte die Zelle mit Meßlösung. Nach Einfüllen von frischen Lösungen wurde bei einem Überdruck von $p = 0,25$ (atü) nach einer Stunde die erste Messung durchgeführt. Der hierbei auftretende Volumentransport wurde anhand der Meßkapillare ermittelt und konnte als Orientierungswert für die folgenden Messungen dienen.

Nach Beendigung dieser ersten Messung spülte man die Zelle erneut zweimal mit Lösung (kein Wasser!) und füllte sie darauf mit frischen Lösungen.

Da man annehmen durfte, daß sich die Membran nun im gewünsch-

ten dynamischen Gleichgewicht befand, konnte die folgende Messung ohne Bedenken verwendet werden.

Der Ionenstrom wurde über einen Zeitraum von 45 Minuten gemessen, der Wasserstrom (um Anlaufeffekte auszuschalten) über 30 Minuten. Nach jeder Messung entleerte man die Kammern und ermittelte titrimetrisch den Ionenstrom.

Daraufhin wurde die Zelle wieder zweimal gespült und bei einem Überdruck von $p = 0,5$ (atü) eine weitere Messung durchgeführt. Auf diese Weise erhöhte man den Druck stufenweise über $p = 0,75$ (atü) auf $p = 1,0$ (atü).

Diese Meßreihe wurde bei ein- und derselben Konzentration insgesamt zweimal durchgeführt. Traten dabei bei einzelnen Messungen größere Abweichungen auf, so wurden die entsprechenden Punkte nochmals gesondert nachgemessen. Die in den Tabellen aufgeführten Werte stellen Mittelwerte dar und wurden auf mol/cm^2 bzw. val/cm^2 normiert.

Die Tatsache, daß sämtliche Messungen stets bei einem genau definierten Gegendruck durchgeführt wurden und niemals bei $p = 0$ (atü), beruht auf folgenden Überlegungen.

Da Wasserstrom wie Ionenstrom von der an den Vorgängen beteiligten Membranfläche abhängig sind, muß gewährleistet sein, daß diese während sämtlicher Versuche eine konstante Oberfläche beibehält.

Spannt man nämlich Membran und Glasfritte zwischen die Zelhälften, so können die Lösungen bei Fehlen eines äußeren Druckgradienten von beiden Seiten ungehindert die Membran be-

netzen.

Wird jetzt bei Anlegen eines Druckes die Membran an die Glasfritte gepreßt, so verringert sich für die auf der Frittenseite gelegene Lösung die Membranfläche um einen bestimmten Wert. Die uns zur Verfügung stehende aktive Membranfläche hat sich damit etwas verkleinert. Dementsprechend erhält man bei $p = 0$ (atü) stets höhere Werte für Ionen- wie Wasserströme, was durch das Experiment bestätigt wurde.

Die Werte für grad $p = 0$ (atü) wurden deshalb extrapoliert und beziehen sich somit in Wirklichkeit auf aktive Membranflächen, die etwas kleiner sind als in Tabelle 1 angegeben.

Da es sich bei diesen Abweichungen um einen konstanten systematischen Fehler handelte, der in allen Experimenten auftrat, konnte man diese Erscheinung vernachlässigen.

Die H_3O^+ -Ionenkonzentration wurde mit eingestellten NaOH-Lösungen der Firma Merck, Darmstadt, bestimmt. Zur Bestimmung des Umschlagpunktes diente einerseits ein p_H -Meter der Firma Püsl, München, andererseits der Indikator Phenolphthalein. Bei Verwendung von Farbindikatoren mußte jedoch die Lösung vor und nach der Messung titriert werden. Die Differenz des verbrauchten Titors wurde zur Berechnung des Ionenstroms herangezogen.

Bei der Bestimmung der OH^- -Ionenkonzentration verfuhr man analog. Als Indikator diente hier Methylrot.

Die Änderung der Chloridionenkonzentration wurde nach Mohr mit einer eingestellten Silbernitratlösung bestimmt (Lit. 39).

Die Halogenidionen wurden durch Zugabe einer eingestellten Silbernitratlösung als unlösliches Silberhalogenid ausgefällt. Der Endpunkt der Titration wurde mit Hilfe von Kaliumchromat als Indikator dadurch erkannt, daß ein geringer Überschuß an Silberionen zur Ausfällung eines rotbraunen Niederschlages von Silberchromat führt.

6. Ergebnisse

6.1 Die binäre isotone Osmose

Die allen Experimenten zugrundeliegende Versuchsanordnung wurde bereits in Kapitel 5 näher beschrieben. Als Ionenaustauschermembranen dienten sowohl Kationen- wie Anionenaustauschermembranen (s. Tabelle 1).

Bei den folgenden Versuchen mit der Kationenaustauschermembran PSSF wurde stets in die linke Zellhälfte Salzsäure und in die rechte Zellhälfte jeweils die dem verwendeten System korrespondierende Salzlösung eingefüllt. Es lag also immer ein System der Art $HCl/MeCl$ vor, wobei anstelle des Me^+ -Ions jeweils das Lithium-, Natrium- oder Kaliumion gesetzt werden kann.

Bei den Anionenaustauschermembranen lag auf der linken Seite immer eine Kaliumhydroxidlösung und auf der rechten Seite eine KX -Lösung vor; für X^- haben wir je nach System Cl^- oder J^- zu setzen.

Sämtliche Untersuchungen wurden unter isotonen Versuchsbedingungen durchgeführt, d.h. der Gradient des chemischen Potentials des Wassers war stets gleich Null.

Da außerdem am Ionenaustausch durch die Membranen jeweils nur zwei Ionen beteiligt waren - im ersten Fall die Kationen H^+ und Me^+ , im zweiten die Anionen OH^- und X^- - wurde die Bezeichnung binäre isotone Osmose gewählt.

6.1.1 Die Permeation

Zunächst wurden bei den verschiedenen Systemen Messungen bei stufenweise variiertem Druck durchgeführt, um die entsprechenden Ionen- und Wasserströme bei $\Delta p = 0$ (atü) zu erhalten. Diese Werte bekam man durch Extrapolation der Meßdaten von $\Delta p = 1$ (atü), 0,75 (atü), 0,50 (atü) über 0,25 (atü) auf $\Delta p = 0$ (atü). Siehe dazu auch Kapitel 5.4.

Die Dauer der Messung für den Wasserstrom betrug 30 Minuten. Wie wir bereits in Kapitel 4.10 bemerkt haben, erhöht sich bei Anlegen eines äußeren Druckes das kanonische Potential des Wassers gemäß

$$d\mu_L = d(\mu_L^0 + V_L p_Z) \quad (6.1)$$

was sich bei $d\mu_L^0 = 0$ zu

$$d\mu_L = V_L dp_Z \quad (6.2)$$

reduziert.

Setzen wir nun die Gleichung

$$\frac{\dot{n}_L(\text{extr})}{q} = \frac{\frac{1}{2} \sum R_i (\dot{n}_i/q) + q \pi_L c_L}{\sum R_i c_i} c_L \quad (6.3)$$

die wir aus Gl. (4.70) durch Hinzufügen des kanonischen Differentials π_L gewonnen haben, in die Beziehung (4.21) unter

Berücksichtigung von Gl. (6.2) ein, so erhalten wir damit die Routh'sche Funktion (Lit. 16)

$$\Phi(t, \dot{n}_i) = \frac{R_i}{c_i} \frac{\dot{n}_i^2}{q} - \frac{1}{2} R_i \frac{\sum_k R_k (\dot{n}_k/q) + q \pi_L}{\sum_k R_k c_k} \frac{\dot{n}_i}{q} \quad (6.4)$$

Wenn wir uns auf den speziellen Fall $J_1 + J_2 = 0$ beschränken, was bei nicht zu hohen Konzentrationen zulässig ist (Kap. 3.5), und diese Bedingung, die Gl. (4.5) gehorcht, dann in Formel (6.4) einsetzen, so liefert dies

$$\Phi(t, \dot{n}_i) = a_i \frac{\dot{n}_i^2}{q} - \frac{R_i}{2} \frac{q \pi_L c_L}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \frac{\dot{n}_i}{q} \quad (6.5)$$

mit der Abkürzung

$$a_i = \frac{R_i}{c_i} + (-1)^i \frac{R_i}{2} \frac{R_1 - R_2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \quad (6.6)$$

Führen wir nun die Routh'sche Transformation durch (Kap. 4.6)

$$\Phi^*(t, \dot{n}_i) = \Phi(t, \dot{n}_i) - \pi_i \dot{n}_i \quad (6.7)$$

so lautet Gl. (6.5) jetzt

$$J_i = \frac{1}{2 a_i} \left(\frac{R_i}{2} \frac{q \pi_L c_L}{R_1 c_1 + R_2 c_2} + \pi_i q \right) \quad (6.8)$$

Multipliziert man Gl. (6.8) auf beiden Seiten mit a_i , so erhält man unter Berücksichtigung der Beziehung $J_1 + J_2 = 0$ und

Gleichung (6.2) die allgemeine Stromgleichung

$$J_i = - D \operatorname{grad} c_i \quad (6.9)$$

mit

$$D = \frac{1}{a_1 + a_2} \left[\frac{R_1 - R_2}{2(R_1 c_1 + R_2 c_2)} \frac{dp}{dc_1} + \frac{d\mu_1}{dc_1} + \frac{d\mu_2}{dc_2} \right] \quad (6.10)$$

Dabei wurde noch $c_L^V = 1$ und $dc_1 = -dc_2$ gesetzt. Um in Gleichung (6.3) die J_i zu eliminieren, setzen wir die Beziehungen (6.9) und (6.10) ein. Wir gelangen damit zu folgender Gleichung

$$\begin{aligned} J_L = & - \frac{1}{2} \frac{1}{a_1 + a_2} \frac{R_1 - R_2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} c_L (\operatorname{grad} \mu_1 - \operatorname{grad} \mu_2) - \\ & - \frac{c_L}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \operatorname{grad} p \end{aligned} \quad (6.11)$$

Leiten wir diese letzte Gleichung nach $\operatorname{grad} p$ ab, so finden wir folgenden Ausdruck

$$\frac{dJ_L}{d(\operatorname{grad} p)} = - \frac{c_L}{R_1 c_1 + R_2 c_2} = \frac{D_H}{V_L} \quad (6.12)$$

oder, wenn wir uns auf das Differentielle beschränken,

$$\frac{J_L}{\operatorname{grad} p} = \frac{-1}{R_L} = \frac{-c_L}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \quad (6.13)$$

da ja die Summe der auf die Ionen wirkenden Reibungskräfte gleich der auf das Wasser wirkenden Kraft sein muß.

Wir erhalten also bei kleinen Änderungen bezüglich der J_L und grad p für den Reibungskoeffizienten des Wassers R_L

$$R_L = - \frac{\text{grad } p}{J_L} \quad \text{oder} \quad (6.14)$$

$$R_L = - \frac{1}{J_L} \frac{\Delta p}{d} \quad (6.15)$$

wobei Δp die angelegte Druckdifferenz und d die Dicke der Membran bezeichnen sollen.

Da die hydrodynamische Permeabilität D_H (hydrodynamische Durchlässigkeit, Permeation) durch Gl. (6.12) definiert ist, schreibt sie sich mit der Beziehung (6.15)

$$D_H = \frac{V_L}{R_L} \quad (6.16)$$

In den Tabellen 6 bis 13 sind in den beiden ersten Spalten die außen angelegten Konzentrationen und der angelegte Druck aufgetragen; die dritte Spalte zeigt den dabei gemessenen Wasserstrom J_L . Dabei ist das positive Vorzeichen für den Lösungsmitteltransport von H^+ (bzw. OH^+) nach Me^+ (bzw. X^+) gewählt und das negative Vorzeichen dementsprechend für die umgekehrte Richtung.

Weiters findet man die Werte für die mittlere hydrodynamische

Permeabilität $\bar{D}_H$ bzw. für den mittleren Reibungskoeffizienten des Wassers $\bar{R}_L$ in den Spalten 4 bzw. 5.

Aus Gleichung (6.14) geht hervor, daß generell eine lineare Abhängigkeit des Wasserstroms J_L vom außen angelegten Druck Δp gefordert wird, was auch aus den experimentell ermittelten Daten - siehe dazu die Abbildungen 11 bis 18 - hervorgeht.

In den Abbildungen 19 bis 20 sind die Werte für die mittlere hydrodynamische Permeabilität gegen die Außenkonzentrationen aufgetragen.

Die Abweichungen von der Linearität (s. Int. 40) rühren daher, daß Gl. (6.15) bzw. (6.13) sich auf das Differentielle beziehen, während wir bei unseren Versuchen im Integralen gemessen haben. Die Beziehung (6.16) stellt somit nur einen Richtwert dar.

Tabelle 6

Wasserstrom als Funktion des Druckes System: HCl/LiCl

c_{HCl}	p	J_L	$\bar{D}_E$	$\bar{F}_L$
$\frac{mval}{cm^3}$	atü	$\frac{10^{-7} mol}{cm^2 s}$	$\frac{10^{-7} cm^5}{V A s^2}$	$\frac{10^7 V A s^2}{mol cm^2}$
0,1	0,00	3,95		
	0,25	3,71		
	0,50	3,50	5,23	3,44
	0,75	3,20		
	1,00	3,01		
0,2	0,00	6,42		
	0,25	6,17		
	0,50	6,02	5,12	3,52
	0,75	5,71		
	1,00	5,50		
0,5	0,00	8,94		
	0,25	8,75		
	0,50	8,50	4,13	4,36
	0,75	8,33		
	1,00	8,19		
1,0	0,00	9,29		
	0,25	9,12		
	0,50	8,95	3,86	4,66
	0,75	8,73		
	1,00	8,59		
2,0	0,00	6,20		
	0,25	6,02		
	0,50	5,67	4,69	3,84
	0,75	5,58		
	1,00	5,35		

Fortsetzung von Tabelle 6

c_{HCl}	p	J_L	$\bar{D}_H$	$\bar{R}_L$
$\frac{mval}{cm^3}$	atü	$\frac{10^{-7} mol}{cm^2 s}$	$\frac{10^{-7} cm^5}{V A s^2}$	$\frac{10^7 V A s^2}{mol cm^2}$
3,0	0,00	3,32		
	0,25	3,11		
	0,50	2,67	3,52	3,26
	0,75	2,61		
	1,00	2,25		
4,0	0,00	0,33		
	0,25	0,16		
	0,50	0,00	3,85	4,67
	0,75	- 0,16		
	1,00	- 0,36		
6,0	0,00	- 4,30		
	0,25	- 4,43		
	0,50	- 4,65	3,14	5,74
	0,75	- 4,70		
	1,00	- 4,85		

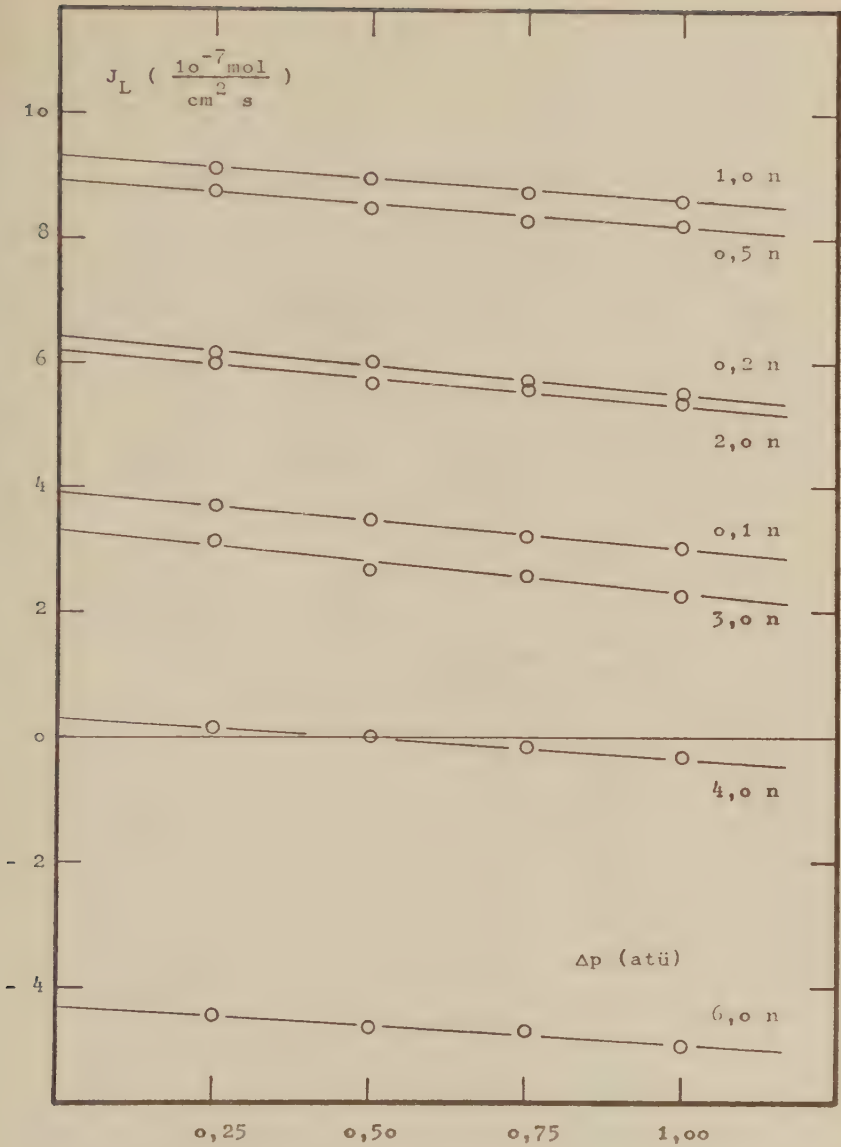


Abb. 11 Wasserstrom als Funktion des Druckes

System: HCl/LiCl Membran: PSSF

Parameter: Konzentration

Tabelle 7

Wasserstrom als Funktion des Druckes System: HCl/NaCl

c_{HCl}	p	J_L	$\bar{D}_H$	$\bar{R}_L$
$\frac{mval}{cm^3}$	atü	$\frac{10^{-7} mol}{cm^2 s}$	$\frac{10^{-7} cm^5}{V A s^2}$	$\frac{10^7 V A s^2}{mol cm^2}$
0,1	0,00	3,36		
	0,25	2,99		
	0,50	2,66	8,04	2,24
	0,75	2,32		
	1,00	1,87		
0,2	0,00	5,75		
	0,25	5,34		
	0,50	4,96	8,54	2,11
	0,75	4,62		
	1,00	4,17		
0,5	0,00	8,06		
	0,25	7,70		
	0,50	7,40	7,10	2,54
	0,75	7,07		
	1,00	6,81		
1,0	0,00	8,35		
	0,25	8,02		
	0,50	7,74	7,27	2,48
	0,75	7,36		
	1,00	7,03		
2,0	0,00	5,95		
	0,25	5,57		
	0,50	5,31	7,16	2,51
	0,75	4,93		
	1,00	4,65		

Fortsetzung von Tabelle 7

c_{HCl}	p	J_L	$\bar{D}_H$	$\bar{P}_L$
$\frac{mval}{cm^3}$	atm	$\frac{10^{-7} mol}{cm^2 s}$	$\frac{10^{-7} cm^5}{V A s^2}$	$\frac{10^7 V A s^2}{mol cm^2}$
3,00	0,00	2,83		
	0,25	2,49		
	0,50	2,27	7,33	2,46
	0,75	1,90		
	1,00	1,59		
4,00	0,00	- 1,10		
	0,25	- 1,37		
	0,50	- 1,49	4,74	3,80
	0,75	- 1,73		
	1,00	- 1,88		

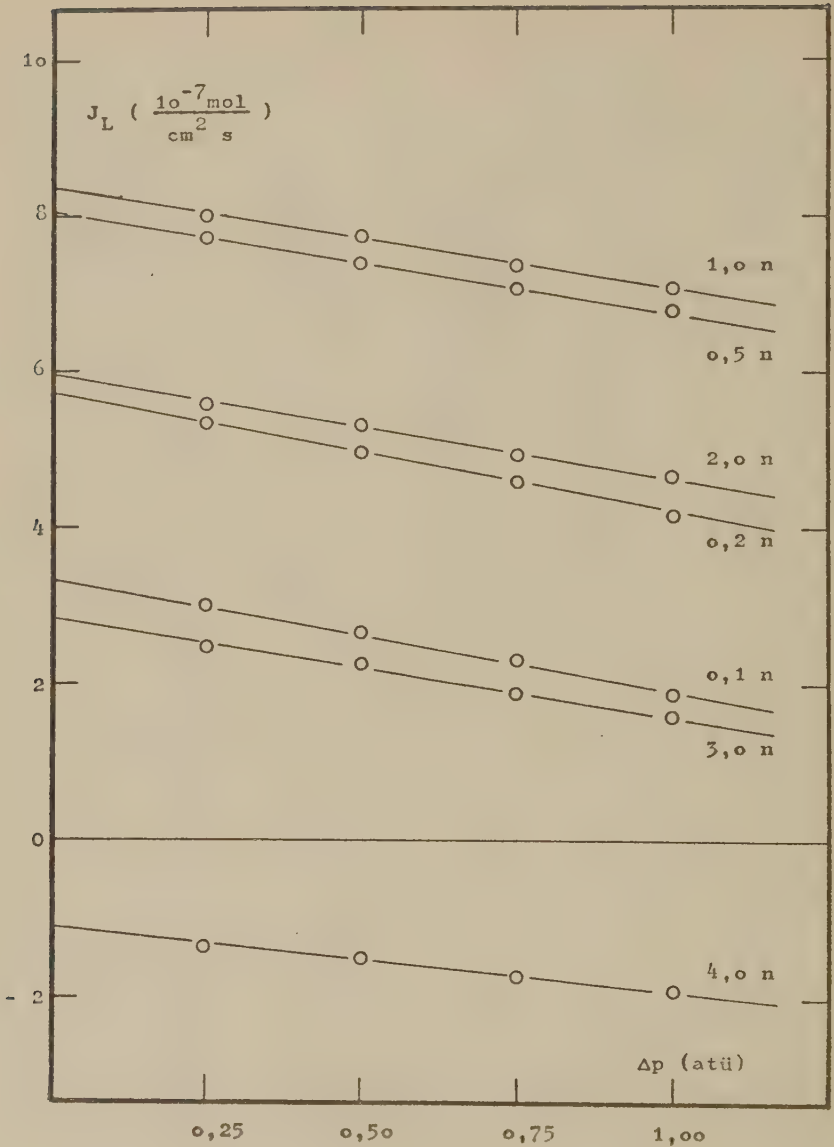


Abb. 12 Wasserstrom als Funktion des Druckes

System: HCl/NaCl Membran: PSSF

Parameter: Konzentration

Tabelle 8

Wasserstrom als Funktion des Druckes System: HCl/KCl

c_{HCl}	p	J_L	$\bar{D}_H$	$\bar{R}_L$
$\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$	atü	$\frac{10^{-7} \text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	$\frac{10^{-7} \text{cm}^5}{\text{V A s}^2}$	$\frac{10^7 \text{V A} \cdot \text{s}^2}{\text{mol cm}^2}$
0,1	0,00	1,95		
	0,25	1,57		
	0,50	1,25	8,42	2,14
	0,75	0,71		
	1,00	0,36		
0,2	0,00	3,90		
	0,25	3,48		
	0,50	3,14	8,36	2,15
	0,75	2,75		
	1,00	2,38		
0,5	0,00	6,77		
	0,25	6,35		
	0,50	6,04	7,82	2,30
	0,75	5,71		
	1,00	5,40		
1,0	0,00	7,60		
	0,25	7,25		
	0,50	6,94	7,54	2,39
	0,75	6,55		
	1,00	6,23		
2,0	0,00	7,32		
	0,25	6,96		
	0,50	6,68	7,27	2,48
	0,75	6,37		
	1,00	5,95		

Fortsetzung von Tabelle 8

c_{HCl}	p	J_L	$\bar{D}_H$	$\bar{R}_L$
$\frac{mval}{cm^3}$	atm	$\frac{10^{-7} mol}{cm^2 s}$	$\frac{10^{-7} cm^5}{V A s^2}$	$\frac{10^7 V A s^2}{mol cm^2}$
3,0	0,00	5,69		
	0,25	5,25		
	0,50	4,83	8,42	2,14
	0,75	4,53		
	1,00	4,15		

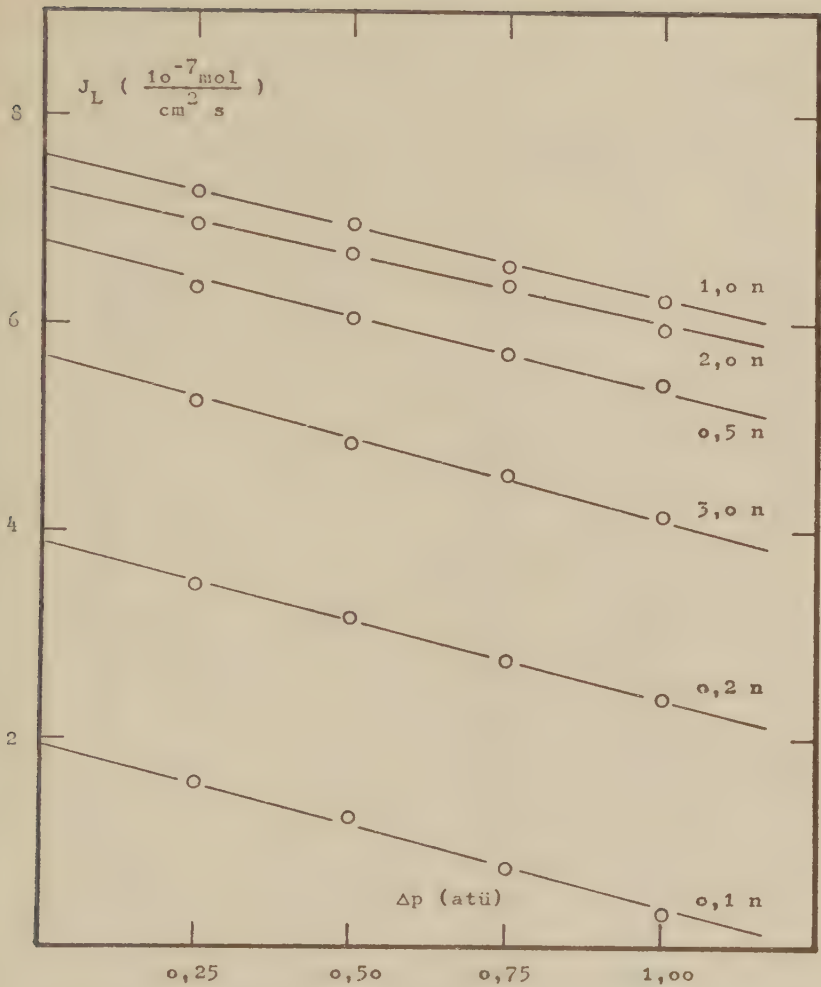


Abb. 13 Wasserstrom als Funktion des Druckes

System: HCl/KCl Membran: PSSF

Parameter: Konzentration

Tabelle 9

Wasserstrom als Funktion des Druckes System: KOH/KCl

Membran: AMFion

c_{KOH}	P	J_L	$\bar{D}_H$	$\bar{R}_L$
$\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$	atü	$\frac{10^{-7} \text{ mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$	$\frac{10^{-7} \text{ cm}^5}{\text{V A s}^2}$	$\frac{\text{s}^2 10^7 \text{ V A}}{\text{mol cm}^2}$
0,2	0,00	0,85		
	0,25	0,78		
	0,50	0,73	1,43	12,54
	0,75	0,65		
	1,00	0,55		
0,4	0,00	1,22		
	0,25	1,16		
	0,50	1,09	1,38	13,04
	0,75	1,04		
	1,00	0,95		
0,6	0,00	1,46		
	0,25	1,40		
	0,50	1,34	1,38	13,04
	0,75	1,27		
	1,00	1,22		
0,8	0,00	1,59		
	0,25	1,52		
	0,50	1,46	1,32	13,64
	0,75	1,41		
	1,00	1,35		
1,0	0,00	1,71		
	0,25	1,65		
	0,50	1,59	1,27	14,17
	1,00	1,48		
2,0	0,00	1,87		
	0,25	1,81		
	0,50	1,75	1,16	15,52
	0,75	1,70		
	1,00	1,65		

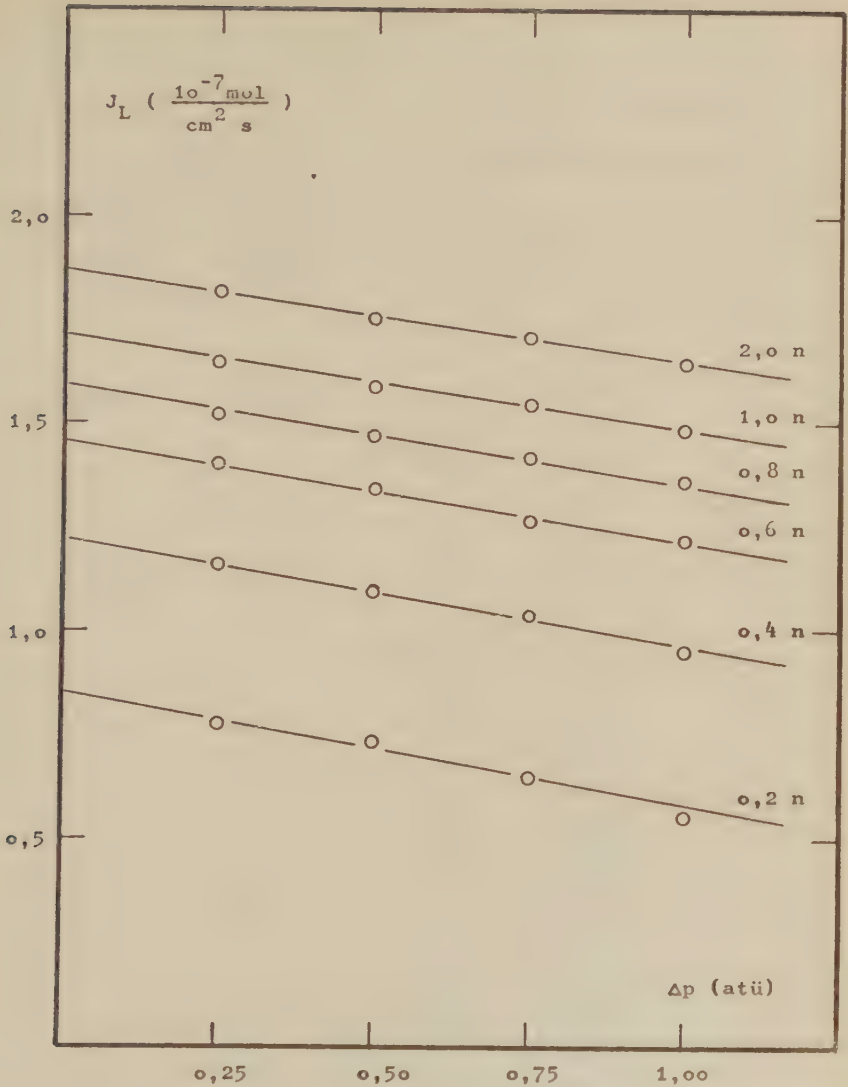


Abb. 14 Wasserstrom als Funktion des Druckes

System: KOH/KCl Membran: AMFion

Parameter: Konzentration

Tabelle 10

Wasserstrom als Funktion des Druckes System: KOH/KJ

Membran: AMFion

c_{KOH} $\frac{g}{val}$ cm^3	p atm	$\frac{V_L}{10^{-3} mol}$ $\frac{cm^3}{s}$	$\frac{\bar{D}_{H_2O}}{10^{-5} cm^2 s}$ $\frac{cm^2}{V A s^2}$	$\frac{\bar{R}_L}{10^{-3 V A s^2}}$ $\frac{mol}{cm^2}$
0,2	0,00	1,15		
	0,25	1,09		
	0,50	1,01	1,60	11,25
	0,75	0,95		
	1,00	0,86		
0,4	0,00	1,55		
	0,25	1,49		
	0,50	1,41	1,38	13,04
	0,75	1,37		
	1,00	1,33		
0,6	0,00	1,82		
	0,25	1,76		
	0,50	1,72	1,16	15,51
	0,75	1,67		
	1,00	1,60		
0,8	0,00	2,00		
	0,25	1,95		
	0,50	1,92	1,05	17,14
	0,75	1,85		
	1,00	1,81		
1,0	0,00	2,08		
	0,25	2,04		
	0,50	1,99	1,05	17,14
	0,75	1,93		
	1,00	1,89		
2,0	0,00	2,40		
	0,25	2,36		
	0,50	2,33	0,88	20,45
	0,75	2,30		
	1,00	2,24		

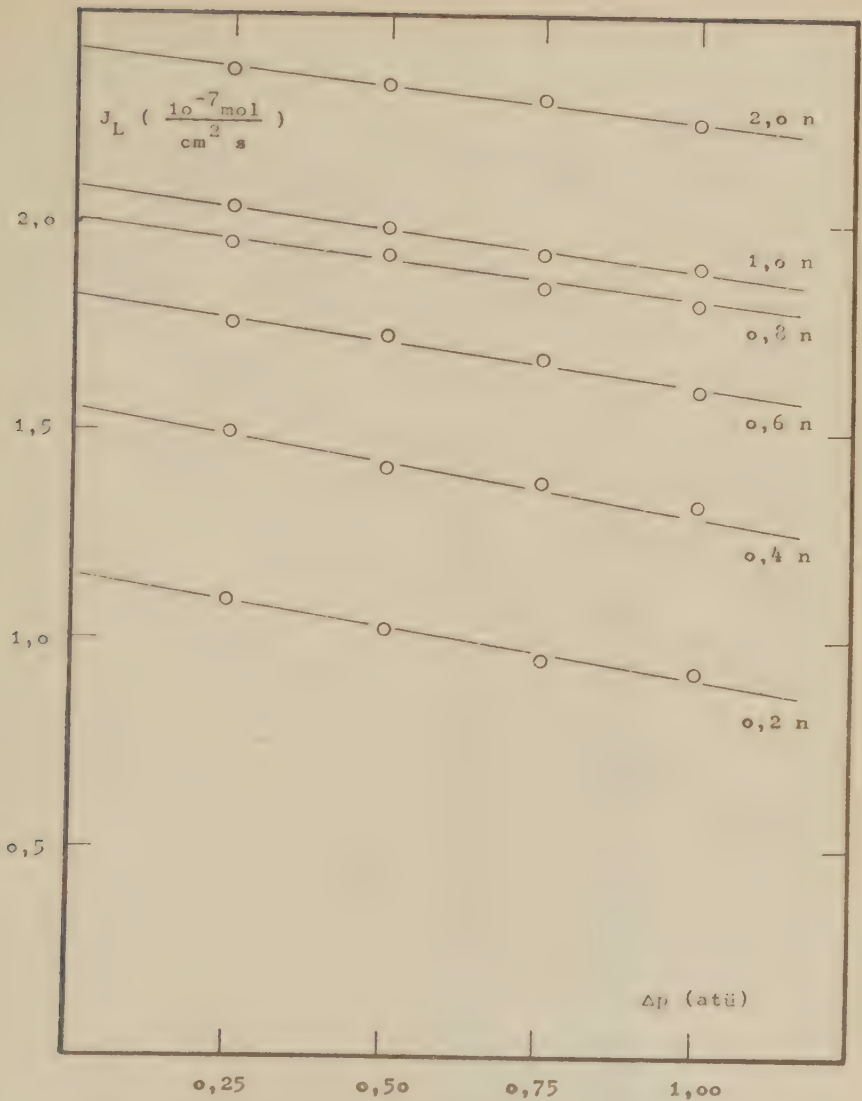


Abb. 15 Wasserstrom als Funktion des Druckes

System: KOH/KJ Membran: AMFion

Parameter: Konzentration

Tabelle 11

Wasserstrom als Funktion des Druckes System: KOH/KCl

Membran: Nepton

c_{KOH} $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$	p atü	J_L $\frac{10^{-7} \text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$	$\bar{D}_H$ $\frac{10^{-7} \text{cm}^5}{\text{V A s}^2}$	$\bar{R}_L$ $\frac{10^7 \text{V A s}^2}{\text{mol cm}^2}$
0,2	0,00	1,16		
	0,25	0,96		
	0,50	0,71	9,04	1,99
	0,75	0,55		
	1,00	0,34		
0,4	0,00	1,79		
	0,25	1,57		
	0,50	1,40	8,70	2,07
	0,75	1,17		
	1,00	1,00		
0,6	0,00	2,46		
	0,25	2,25		
	0,50	1,97	9,91	1,82
	0,75	1,76		
	1,00	1,59		
0,8	0,00	2,86		
	0,25	2,60		
	0,50	2,40	10,46	1,72
	0,75	2,17		
	1,00	1,89		
1,0	0,00	3,18		
	0,25	2,96		
	0,50	2,72	9,91	1,82
	0,75	2,49		
	1,00	2,28		
2,0	0,00	3,57		
	0,25	3,36		
	0,50	3,13	9,47	1,90
	0,75	2,94		
	1,00	2,71		

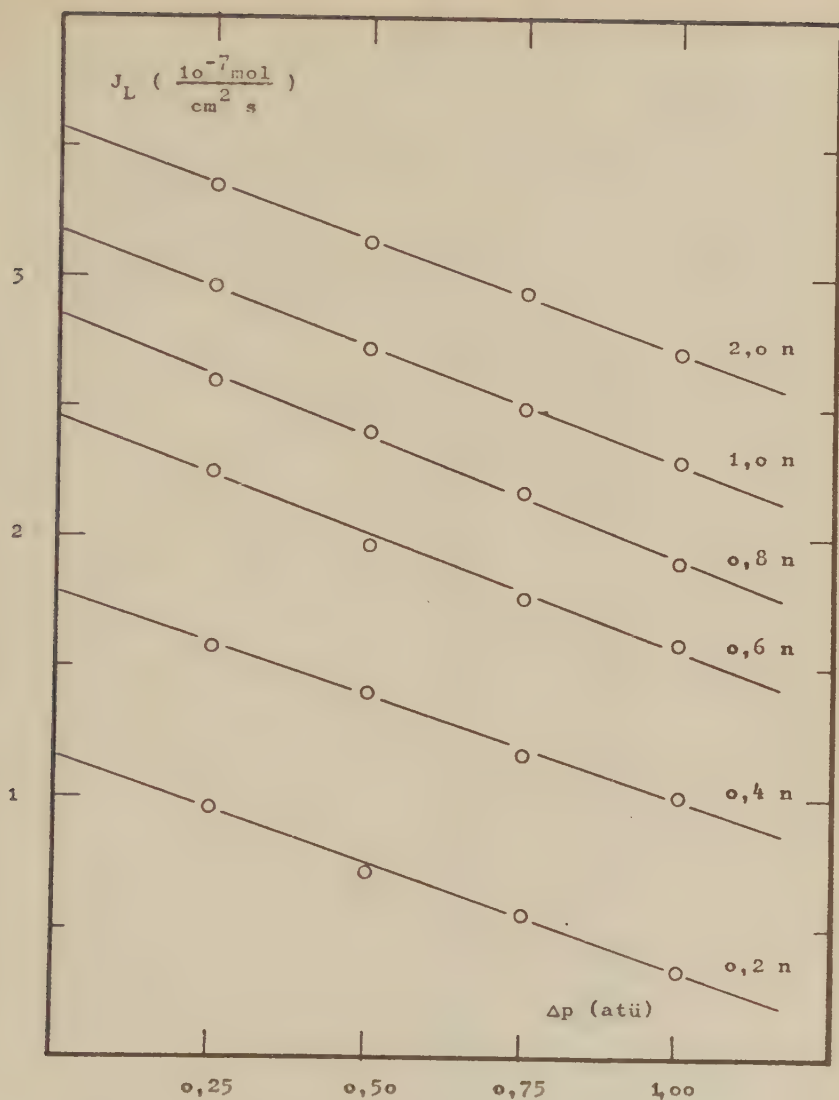


Abb. 16 Wasserstrom als Funktion des Druckes
 System: KOH/KCl Membran: Nepton
 Parameter: Konzentration

Tabelle 12

Wasserstrom als Funktion des Druckes

System: KOH/KJ

Membran: Nepton

c_{KOH} $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$	P atü	J_L $\frac{10^{-7} \text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}^2}$	$\bar{D}^H$ $\frac{10^{-7} \text{cm}^5}{\text{V A s}^2}$	$\bar{R}_L$ $\frac{10^{-7} \text{V A s}^2}{\text{mol cm}^2}$
0,2	0,00	1,23		
	0,25	1,00		
	0,50	0,75	10,35	1,74
	0,75	0,52		
	1,00	0,29		
0,4	0,00	1,78		
	0,25	1,54		
	0,50	1,30	10,46	1,72
	0,75	1,05		
	1,00	0,83		
0,6	0,00	2,35		
	0,25	2,14		
	0,50	1,91	9,25	1,94
	0,75	1,73		
	1,00	1,51		
0,8	0,00	2,86		
	0,25	2,67		
	0,50	2,50	8,28	2,17
	0,75	2,31		
	1,00	2,09		
1,0	0,00	3,29		
	0,25	3,10		
	0,50	2,91	8,37	2,15
	0,75	2,71		
	1,00	2,54		

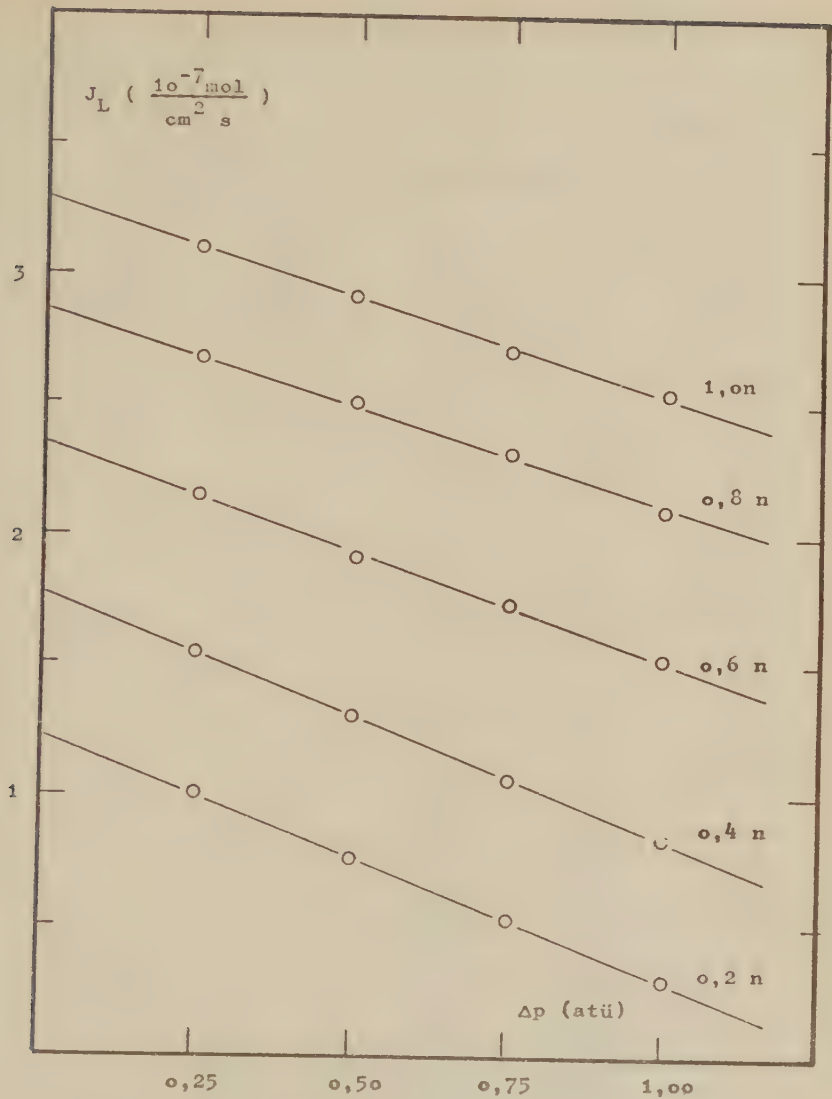


Abb. 17 Wasserstrom als Funktion des Druckes

System: KOH/KJ Membran: Nepton

Parameter: Konzentration

Tabelle 13

Wasserstrom als Funktion des Druckes System: KOH/KCl

Membran: PDF

c_{KOH} $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$	p atü	J_L $\frac{10^{-7} \text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	$\bar{D}_H$ $\frac{10^{-7} \text{cm}^5}{\text{V A s}^2}$	$\bar{R}_L$ $\frac{10^7 \text{V A s}^2}{\text{mol cm}^2}$
0,2	0,00	3,37		
	0,25	3,00		
	0,50	2,70	7,44	2,42
	0,75	2,37		
	1,00	2,20		
0,4	0,00	5,44		
	0,25	4,95		
	0,50	4,80	8,26	2,18
	0,75	4,31		
	1,00	3,94		
0,6	0,00	7,27		
	0,25	6,89		
	0,50	6,61	7,16	2,51
	0,75	6,28		
	1,00	6,03		
0,8	0,00	8,88		
	0,25	8,46		
	0,50	8,15	8,65	2,08
	0,75	7,70		
	1,00	7,31		
1,0	0,00	10,19		
	0,25	9,77		
	0,50	9,42	8,76	2,05
	0,75	9,00		
	1,00	8,60		

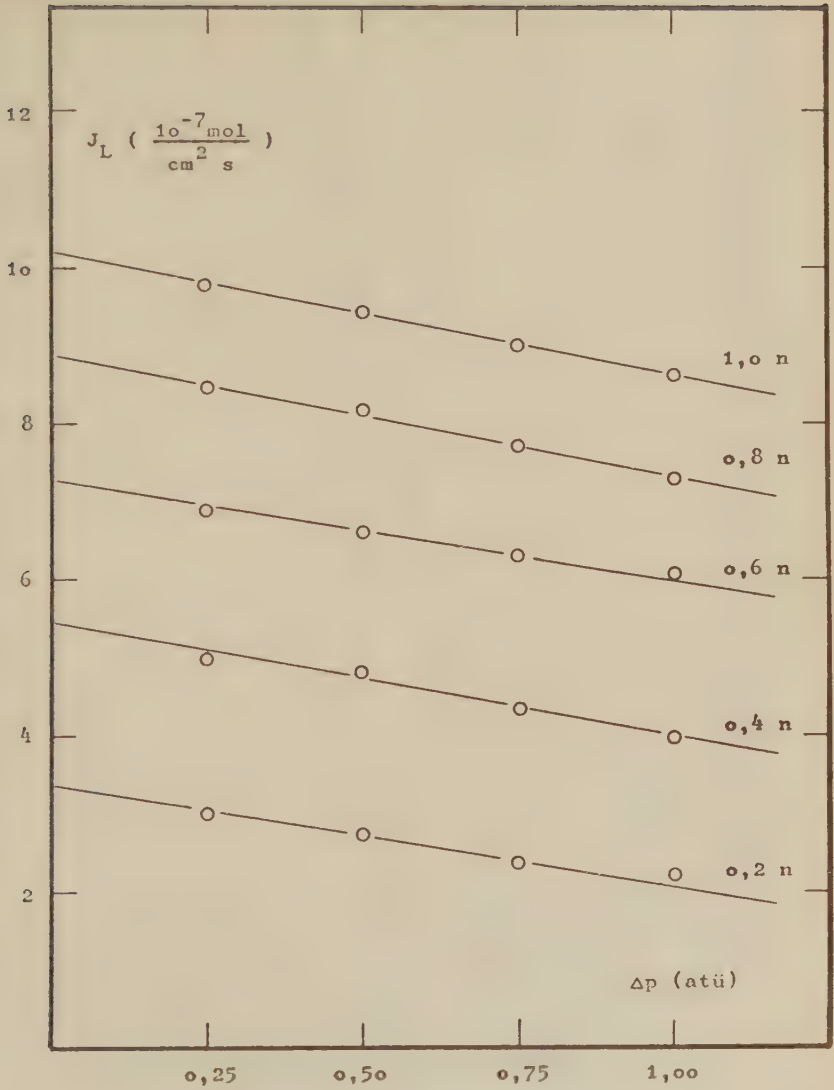


Abb. 18 Wasserstrom als Funktion des Druckes

System: KOH/KCl Membran: PDF

Parameter: Konzentration

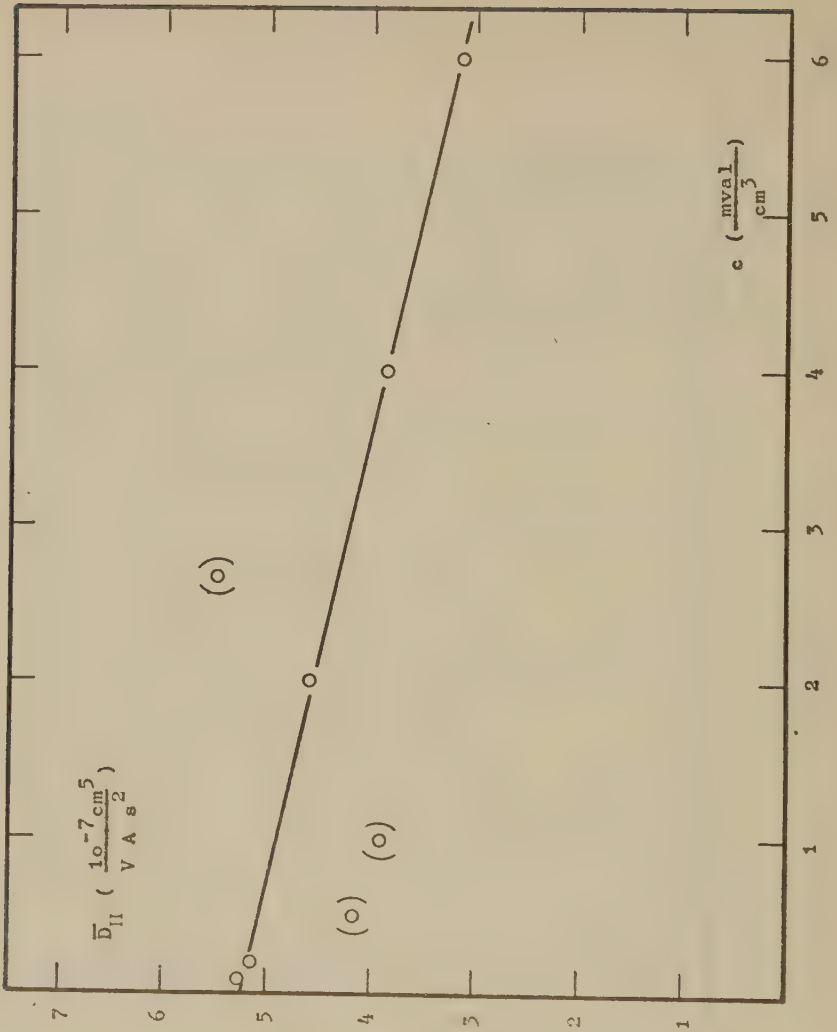


Abb. 19 Permeation als Funktion der Konzentration

System: HCl/LiCl Membran: PSSF

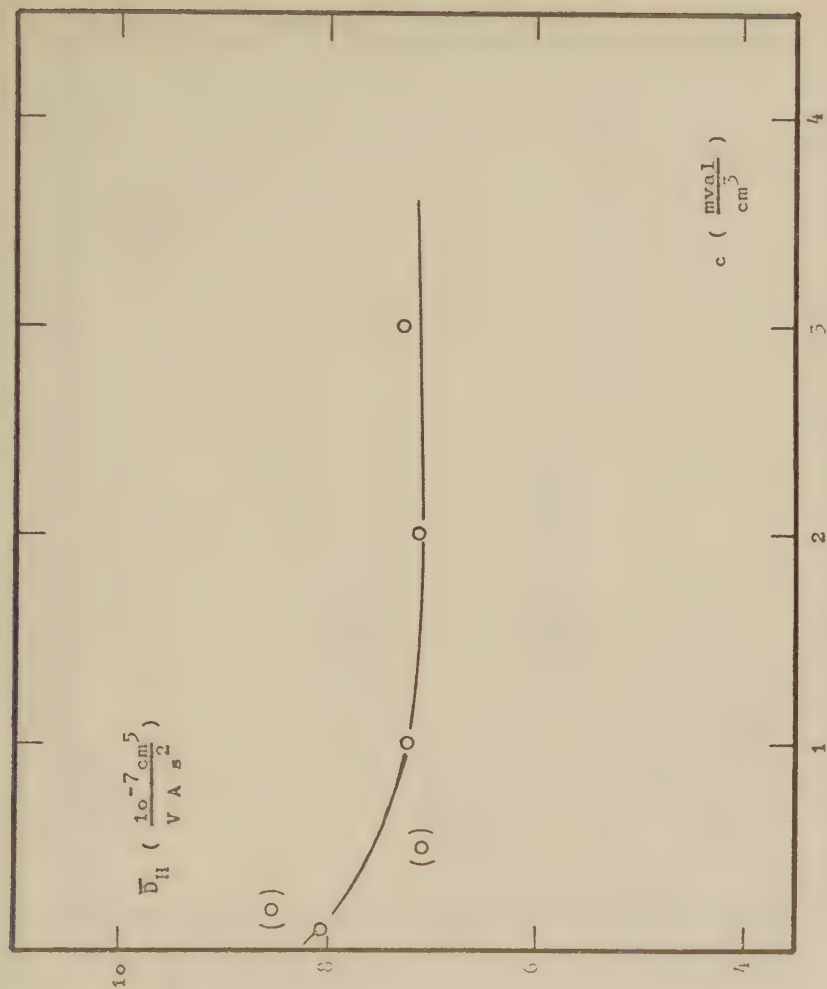


Abb. 20 Permeation als Funktion der Konzentration

System: HCl/NaCl

Membran: PSSF

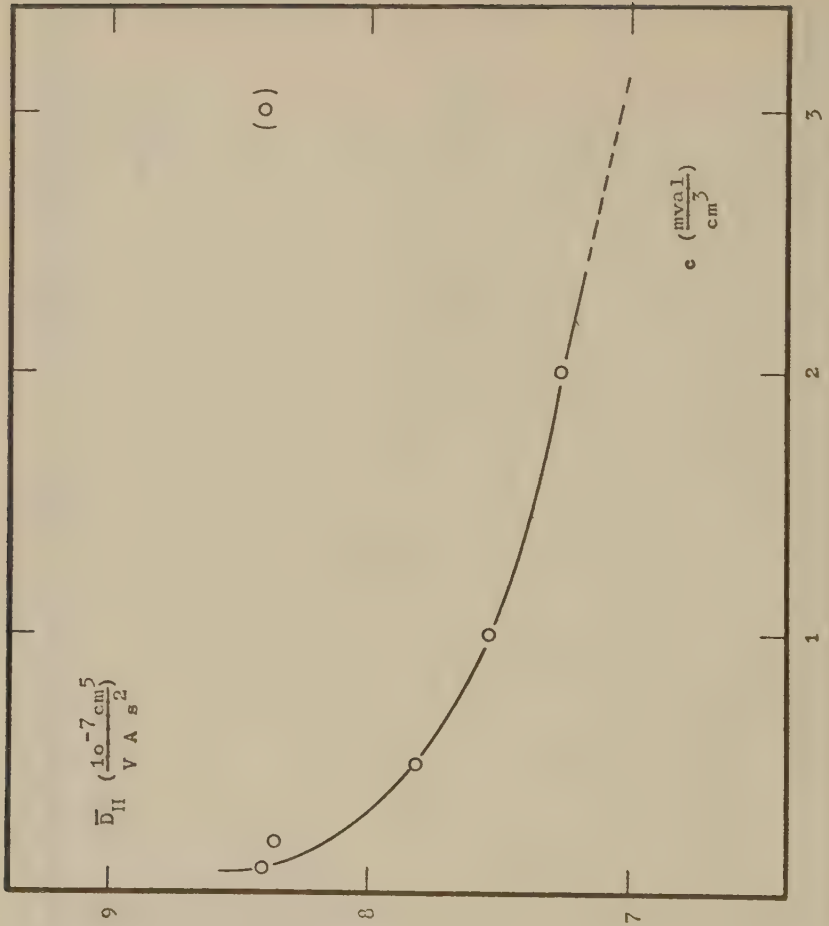


Abb. 21 Permeation als Funktion der Konzentration
 System: HCl/KCl Membran: PSSF

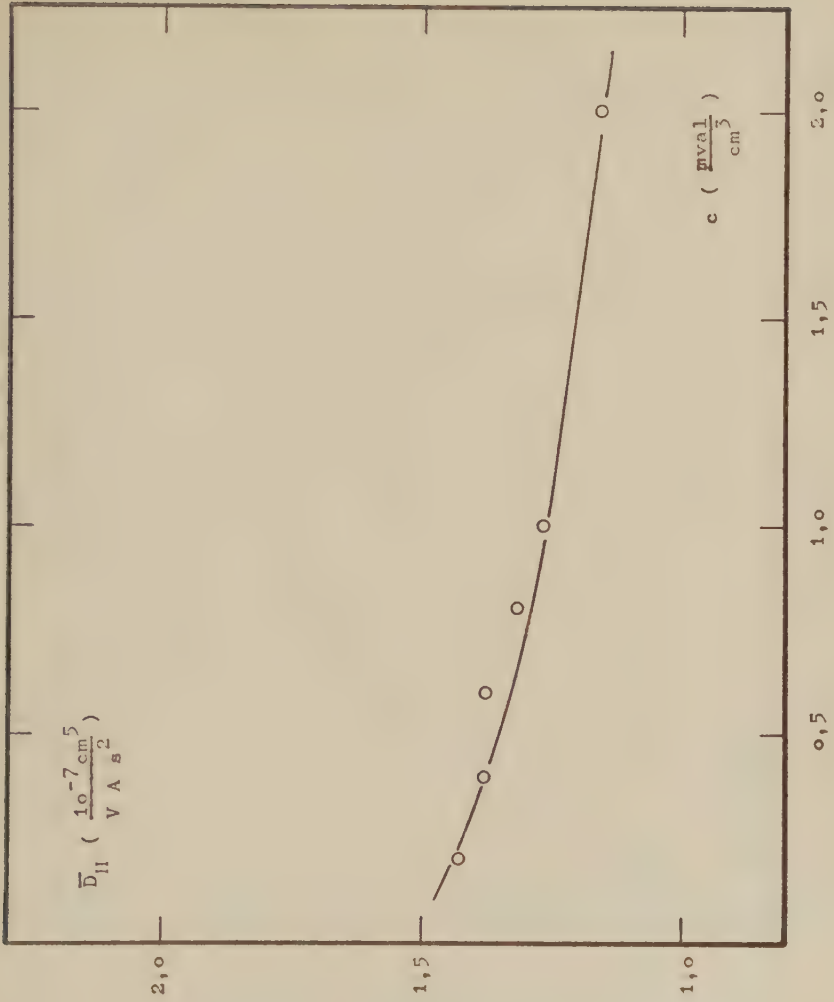


Abb. 22 Permeation als Funktion der Konzentration
System: KOH/KCl Membran: AMFion

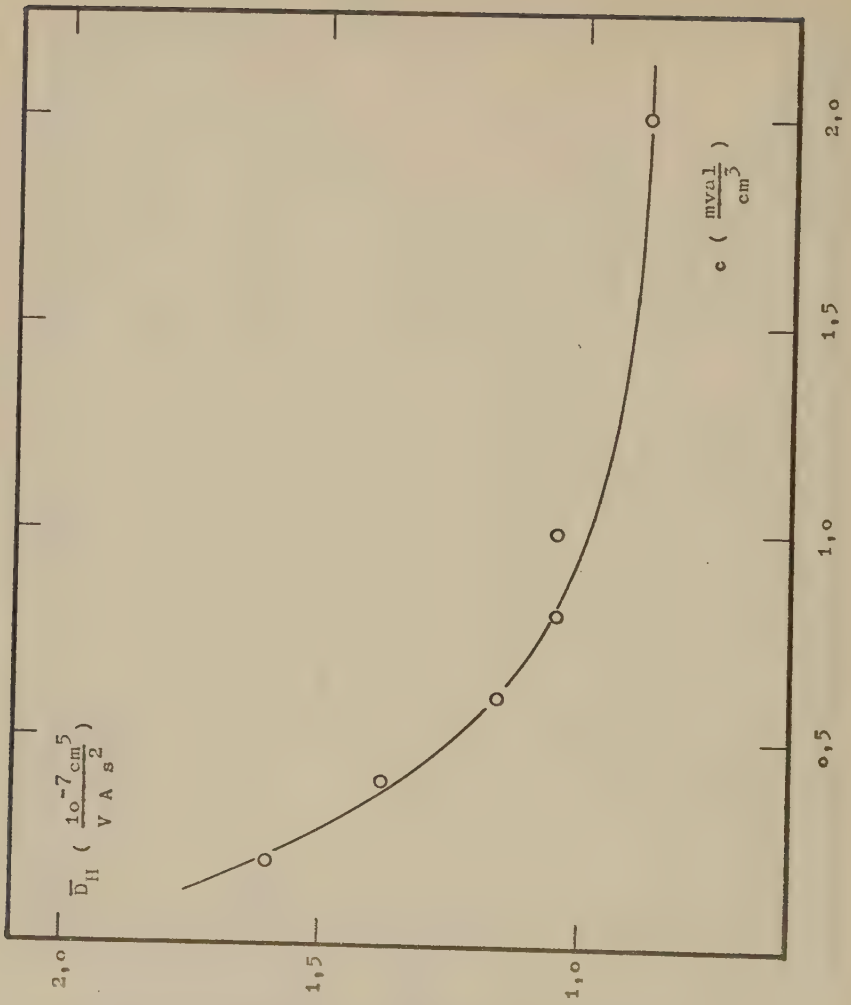


Abb. 25 Permeation als Funktion der Konzentration

System: KOH/KJ Membran: AMFion

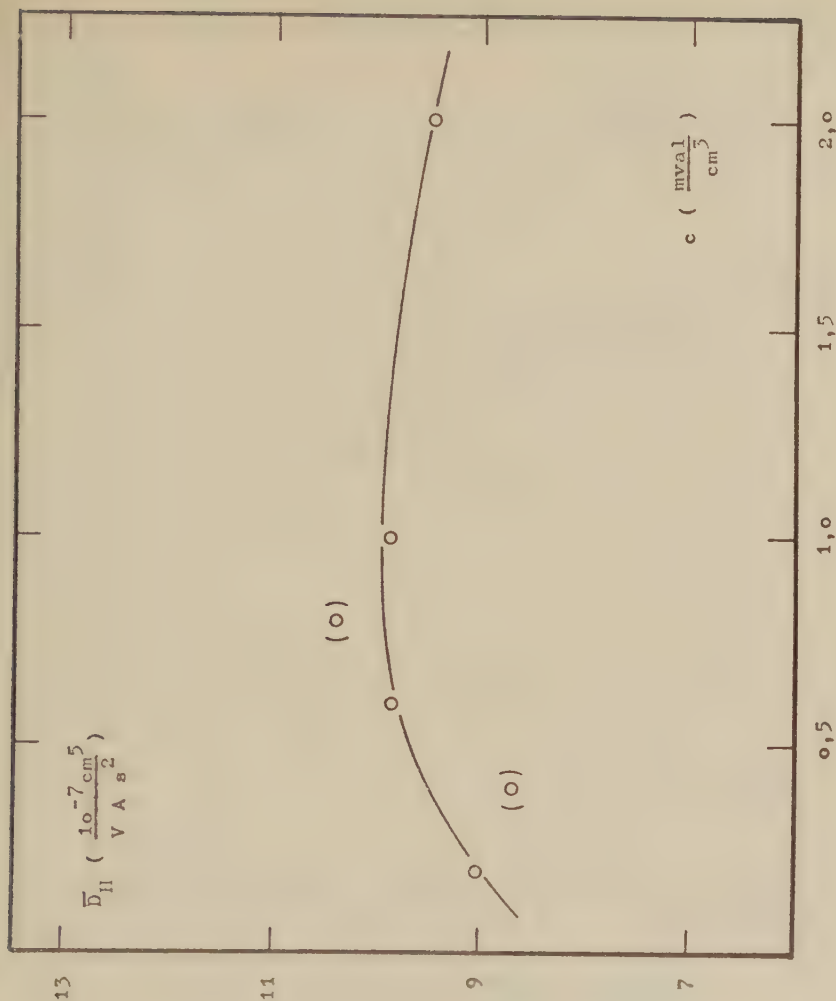


Abb. 24 Permeation als Funktion der Konzentration

System: KOH/KCl Membran: Nepton

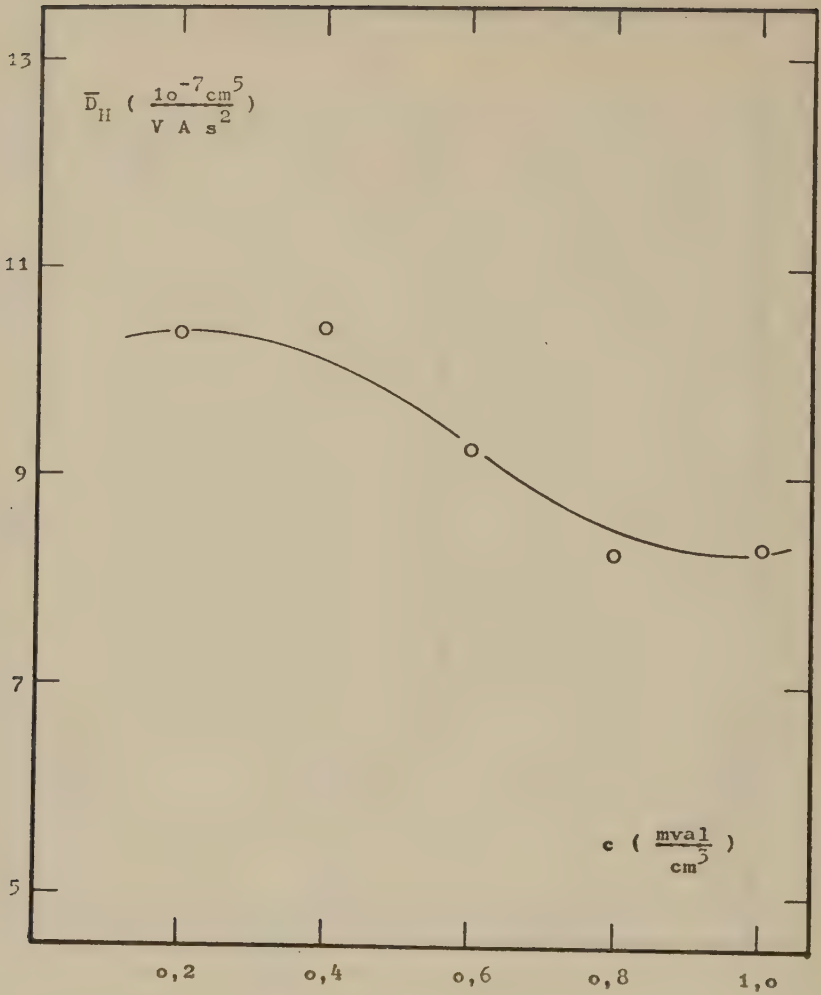


Abb. 25 Permeation als Funktion der Konzentration

System: KOH/KJ Membran: Nepton

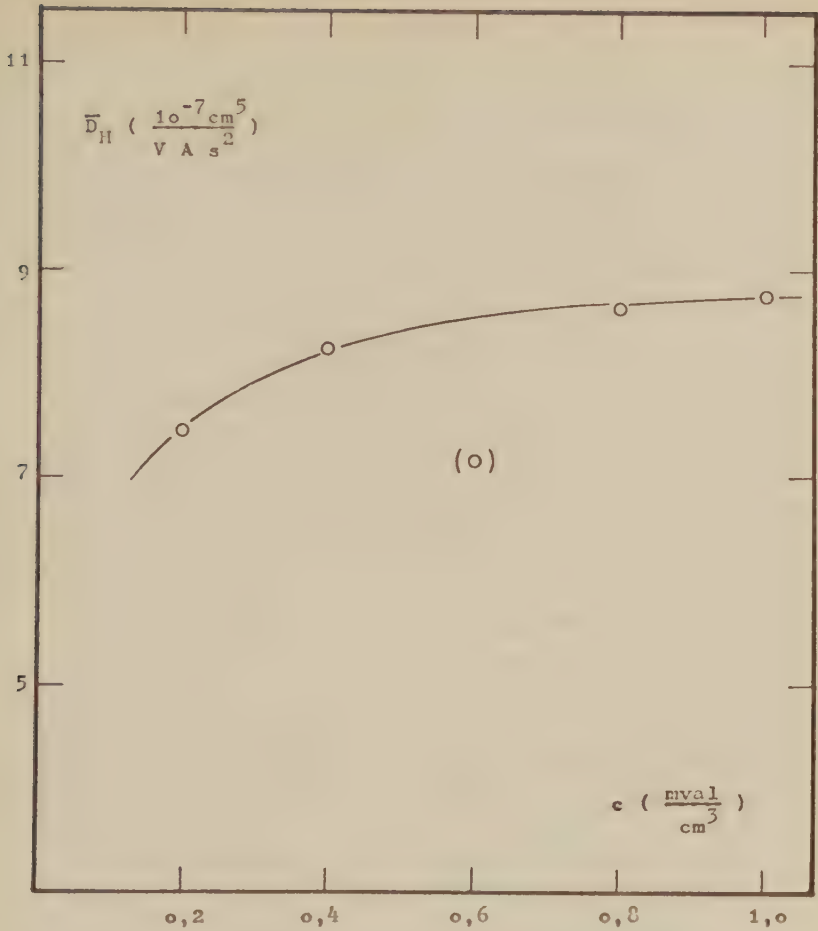


Abb. 26 Permeation als Funktion der Konzentration

System: KOH/KCl Membran: PDF

6.2.2 Der Ionenstrom

Im Gegensatz zum Wasserstrom betrug die Zeit für die Messung des Ionenstroms 45 Minuten, die wie in Kapitel 5.4 beschrieben durchgeführt wurde.

Da bei relativ niedrigen Konzentrationen wegen der Elektroneutralität innerhalb der Fehlergrenzen die Beziehung $J_1 + J_2 = 0$ gilt, wurde jeweils nur der H^+ -Iontentransport in die Me^+ -Ionenlösung gemessen; bei den Anionenaustauschermembranen erfolgte analog die Messung des OH^- -Iontentransports in die X^- -Lösung. Erst bei höheren Konzentrationen ist obige Beziehung nicht mehr streng gültig. Sie muß dann durch den dabei auftretenden Anionenstrom gemäß der erweiterten Elektroneutralitätsbedingung $J_1 + J_2 = J_A$ korrigiert werden.

In den Tabellen 14, 16 bis 22 sind in Spalte 4 die den Wasserströmen zugeordneten Ionenströme aufgetragen. In Spalte 5 ist das Verhältnis von Wasser- zu Ionenstrom angegeben.

Wir wollen nun wie in Kapitel 6.1.1 die Routh'sche Funktion des Wasserstroms aufstellen. Wenden wir darauf den gleichen Formalismus wie bei der Gewinnung der Gleichung für den Ionenstrom an und eliminieren in Gl. (6.3) den Wasserstrom, so gelangen wir zu folgender Beziehung für den Iontentransport (Lit.16)

$$J_i = - \frac{1}{a_1 + a_2} (\text{grad} \mu_1 - \text{grad} \mu_2) - \frac{1}{2} \frac{1}{a_1 + a_2} \frac{R_1 - R_2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \text{grad } p$$

(6.17)

Zu bemerken ist noch, daß Gl. (6.11) und Gl. (6.17) die

Onsager'schen Reziprozitätsbedingungen erfüllen, da der Koeffizient von $c_L(\text{grad}\mu_1 - \text{grad}\mu_2)$ in Gl. (6.11) gleich dem Koeffizienten von $\text{grad } p$ in Gl. (6.17) ist.

Differenzieren wir Gl. (6.17) wieder nach $\text{grad } p$, so erhalten wir

$$\frac{dJ_i}{d(\text{grad } p)} = \frac{-1}{2(a_1 + a_2)} \frac{R_1 - R_2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \quad (6.18)$$

Da wir annehmen können, daß $R_1 c_1 + R_2 c_2 \gg R_1 - R_2$ ist, folgt $a_1 + a_2 = R_1/c_1 + R_2/c_2$ und dementsprechend für den Aus-
druck (6.18)

$$\frac{dJ_i}{d(\text{grad } p)} \approx 0 \quad (6.19)$$

Wenn diese Formel ähnlich wie Gl. (6.15) auch nur für den differentiellen Bereich gilt, so steht sie doch in gutem Einklang mit unseren Ergebnissen, was aus den Abbildungen 27, 31, 34, 37, 39, 41, 43 und 45 eindeutig hervorgeht.

Nur bei höheren Konzentrationen, bei denen die diesen Überlegungen zugrundegelegte Beziehung $J_1 + J_2 = 0$ nicht mehr gültig ist, muß mit geringen Abweichungen gerechnet werden.

Der bei höheren Konzentrationen auftretende Anionenstrom (bzw. Kationenstrom), der durch die freie Diffusion der Donnan-Ionen verursacht wird (s. Kapitel 4.12.2 und 4.13), wurde am System HCl/LiCl gemessen. Wie aus Abb. 30 ersichtlich, beträgt er im Durchschnitt etwa 10 % des H^+ -Ionenstroms und ist bei den drei Systemen H^+/Li^+ , H^+/Na^+ , H^+/K^+ stets von H^+ nach Me^+ gerichtet.

In Tabelle 15 werden die Werte des mittleren H^+ -Ionenstroms und des mittleren Cl^- -Ionenstroms (Anionenstrom) miteinander verglichen.

Die Abbildungen 28, 31, 35, 38, 40, 42, 44, und 46 zeigen den Ionenstrom J_H bzw. J_{OH} als Funktion der Konzentration. In niederen Konzentrationsbereichen ist zunächst eine logarithmische Abhängigkeit zu bemerken, die jedoch bei höheren Konzentrationen zusehends nicht mehr erfüllt ist. Die Abbildungen 29, 33 und 36 zeigen in der logarithmischen Darstellung deutlich die Abweichungen von der Linearität. Diese sind wiederum auf den durch die freie Diffusion verstärkten H^+ -Partikelstrom zurückzuführen.

Tabelle 14

Die binäre Osmose

System: HCl/LiCl

Membran: PSSF

c_{HCl} $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$	P atü	J_L $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$	J_H $10^{-7} \frac{\text{val}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$	J_L/J_H $\frac{\text{mol}}{\text{val}}$
0,1	0,00	3,95	0,198	19,95
	0,25	3,72	0,195	19,03
	0,50	3,50	0,195	17,95
	0,75	3,20	0,194	16,49
	1,00	3,01	0,193	15,60
0,2	0,00	6,42	0,348	18,45
	0,25	6,17	0,343	17,99
	0,50	6,02	0,344	17,50
	0,75	5,71	0,327	17,46
	1,00	5,50	0,330	16,67
0,5	0,00	8,94	0,610	14,66
	0,25	8,75	0,602	14,53
	0,50	8,50	0,589	14,43
	0,75	8,33	0,582	14,31
	1,00	8,19	0,575	14,24
1,0	0,00	9,29	0,910	10,20
	0,25	9,12	0,900	10,13
	0,50	8,95	0,898	9,97
	0,75	8,73	0,897	9,73
	1,00	8,59	0,891	9,64
2,0	0,00	6,20	1,472	4,21
	0,25	6,02	1,440	4,18
	0,50	5,67	1,438	3,94
	0,75	5,58	1,406	3,97
	1,00	5,35	1,387	3,86

Fortsetzung von Tabelle 14

c_{HCl} $\frac{mval}{cm^3}$	- p atü	J_L $\frac{10^{-7} mol}{cm^2 s}$	J_H $\frac{10^{-7} val}{cm^2 s}$	J_L/J_H $\frac{mol}{val}$
3,0	0,00	3,32	1,762	1,88
	0,25	3,11	1,749	1,78
	0,50	2,67	1,704	1,57
	0,75	2,61	1,677	1,56
	1,00	2,25	1,630	1,38
4,0	0,00	0,33	1,955	0,17
	0,25	0,16	1,939	0,08
	0,50	0,00	1,910	0,00
	0,75	- 0,16	1,910	- 0,08
	1,00	- 0,36	1,873	- 0,19
6,0	0,00	- 4,30	2,067	- 2,08
	0,25	- 4,43	2,042	- 2,16
	0,50	- 4,65	2,030	- 2,29
	0,75	- 4,70	1,996	- 2,35
	1,00	- 4,85	1,978	- 2,45

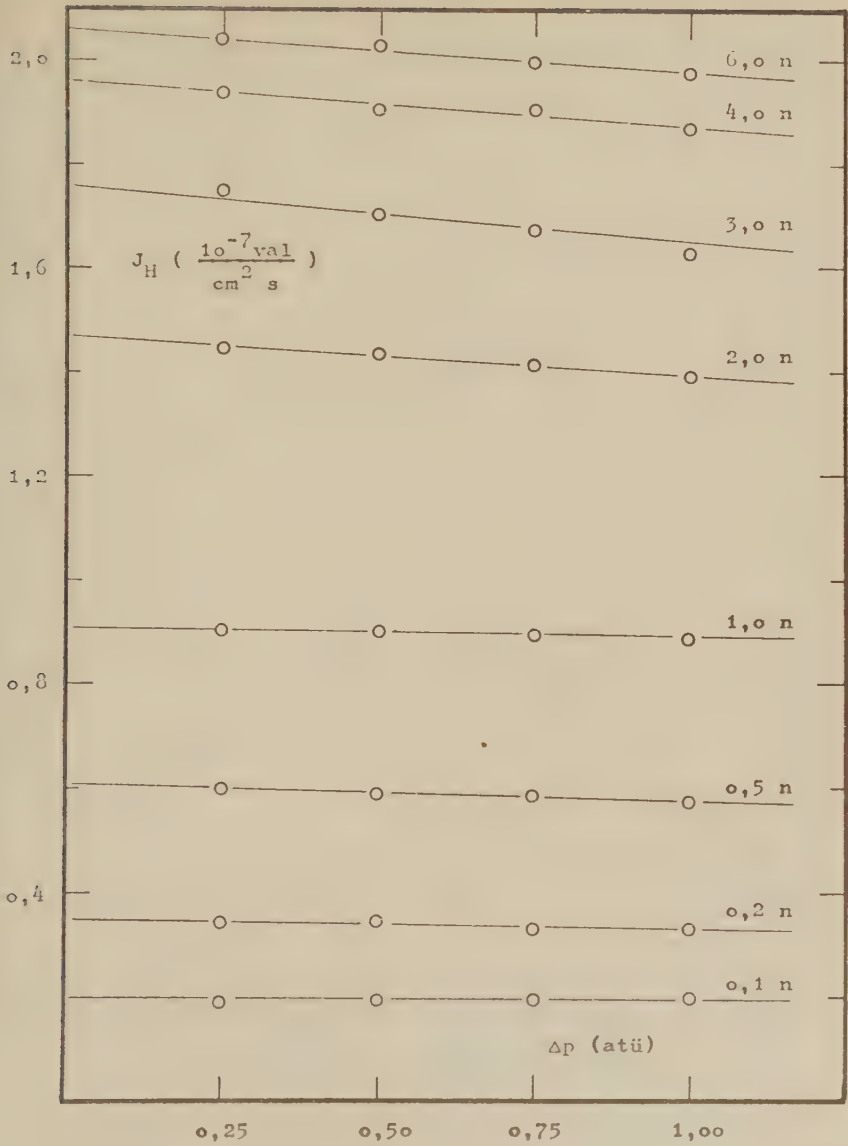


Abb. 27 Ionenstrom als Funktion des Druckes

System: HCl/LiCl Membran: PSSF

Parameter: Konzentration

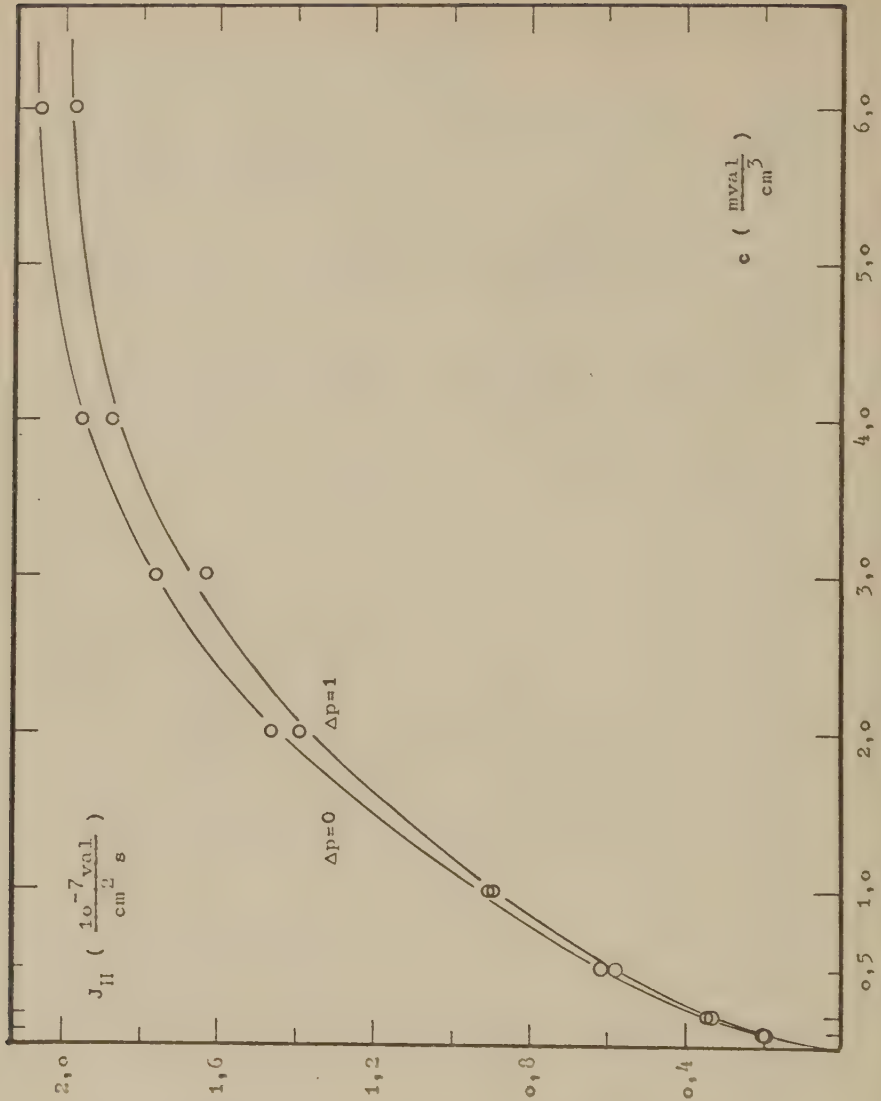


Abb. 28 Ionenstrom als Funktion der Konzentration

System: HCl/LiCl Membran: PSSF

Parameter: Druck (atü)

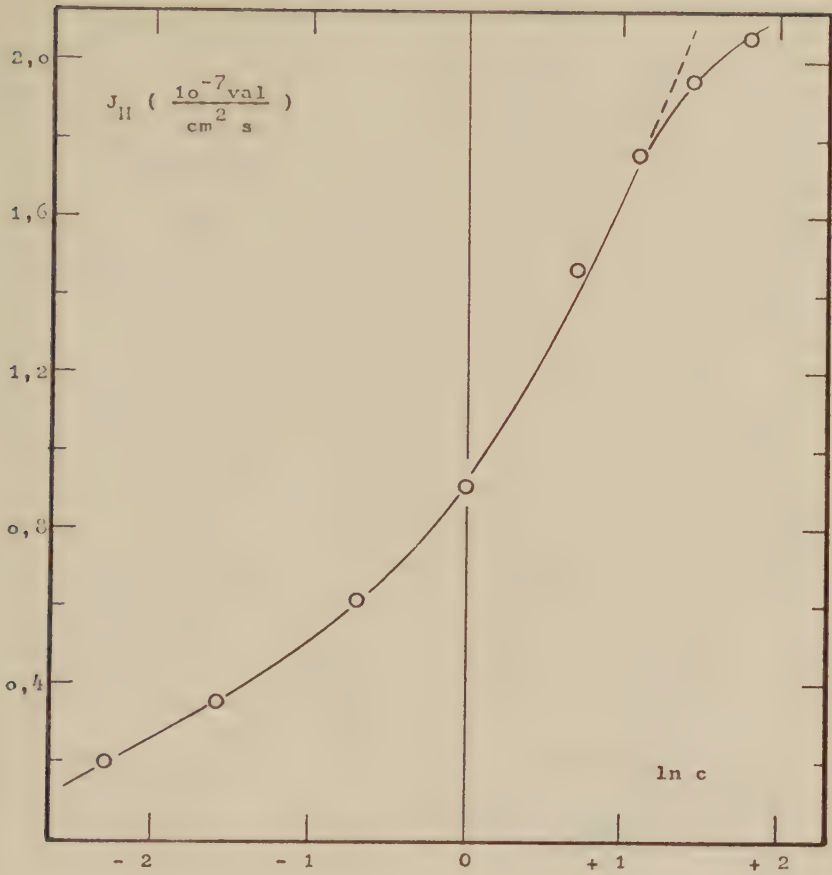


Abb. 29 Ionenstrom als Funktion des Logarithmus
der Konzentration bei $\Delta p = 0$ (atü)
System: HCl/LiCl Membran: PSSF

Tabelle 15

Die binäre Osmose

System: HCl/LiCl

Membran: PSSF

c_{HCl}	$J_L^{(++)}$	$\bar{J}_H$	$\bar{J}_{\text{Cl}}$
$\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$	$\frac{10^{-7} \text{ mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$	$\frac{10^{-7} \text{ val}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$	$\frac{10^{-7} \text{ val}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$
0,5	0,92	0,587	0,05
1,0	1,25	0,897	0,08
2,0	0,47	1,418	0,11
3,0	- 0,51	1,688	0,13
4,0	- 1,73	1,908	0,15
6,0	- 3,00	2,062	0,20

(++) bei $\Delta p = 0,25$ (atü) ohne Rührung

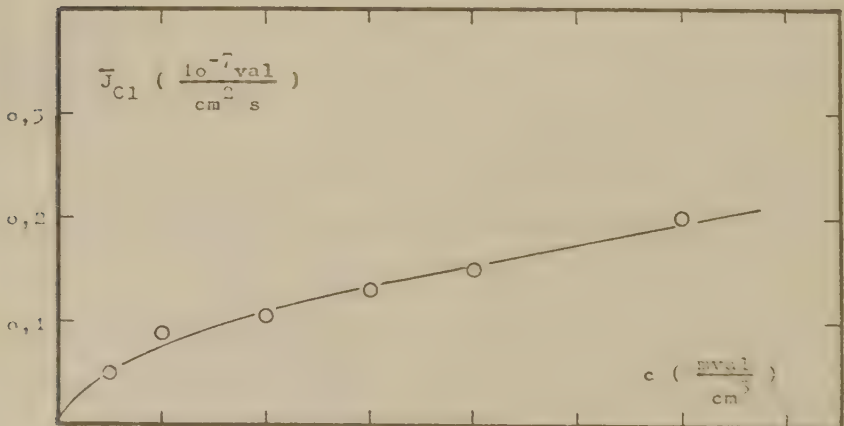


Abb. 30 Donnan-Strom als Funktion der Konzentration

System: HCl/LiCl

Membran: PSSF

Tabelle 16

Die binäre Osmose

System: HCl/NaCl

Membran: PSSF

c_{HCl} $\frac{mval}{cm^3}$	P atü	$\frac{J_L}{10^{-7} mol}$ $\frac{cm^2}{s}$	$\frac{J_H}{10^{-7} val}$ $\frac{cm^2}{s}$	$\frac{J_L/J_H}{mol}$ val
0,1	0,00	3,36	0,20	16,80
	0,25	2,99	0,20	14,95
	0,50	2,66	0,21	12,67
	0,75	2,32	0,21	11,05
	1,00	1,87	0,19	9,84
0,2	0,00	5,75	0,34	16,91
	0,25	5,34	0,34	15,71
	0,50	4,96	0,33	15,03
	0,75	4,62	0,34	13,59
	1,00	4,17	0,33	12,64
0,5	0,00	8,06	0,85	9,48
	0,25	7,70	0,85	9,06
	0,50	7,40	0,84	8,81
	0,75	7,07	0,84	8,42
	1,00	6,81	0,83	8,20
1,0	0,00	8,35	1,25	6,68
	0,25	8,02	1,22	6,57
	0,50	7,74	1,24	6,24
	0,75	7,36	1,24	5,94
	1,00	7,03	1,24	5,67
2,0	0,00	5,95	1,92	3,10
	0,25	5,57	1,91	2,92
	0,50	5,31	1,91	2,78
	0,75	4,93	1,91	2,58
	1,00	4,65	1,90	2,45

Fortsetzung von Tabelle 16

c_{HCl} $\frac{mval}{cm^3}$	-P atü	J_L $\frac{10^{-7} mol}{cm^2 s}$	J_H $\frac{10^{-7} val}{cm^2 s}$	J_L/J_H $\frac{mol}{val}$
3,0	0,00	2,83	2,25	1,26
	0,25	2,49	2,25	1,11
	0,50	2,27	2,24	1,01
	0,75	1,90	2,20	0,86
	1,00	1,59	2,19	0,73
4,0	0,00	- 1,10	2,39	- 0,460
	0,25	- 1,37	2,36	- 0,581
	0,50	- 1,49	2,35	- 0,634
	0,75	- 1,73	2,34	- 0,739
	1,00	- 1,88	2,34	- 0,803

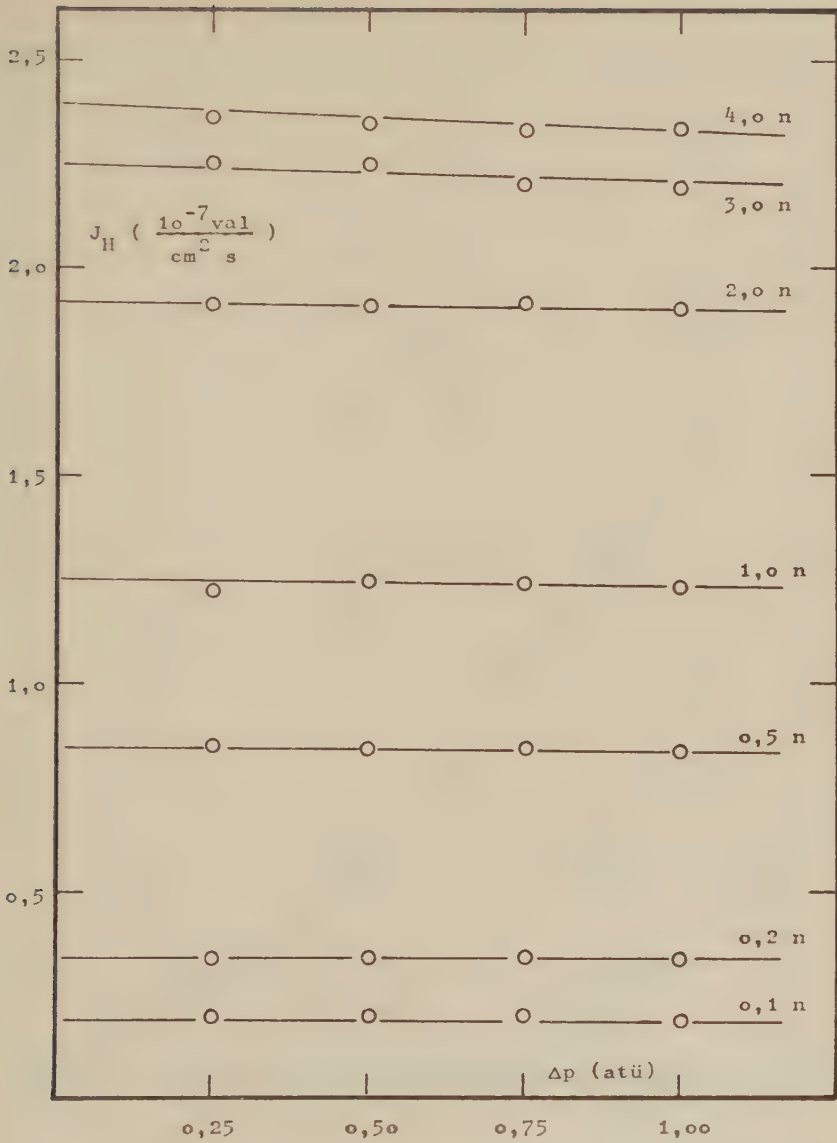


Abb. 31 Ionenstrom als Funktion des Druckes

System: HCl/NaCl Membran: PSSF

Parameter: Konzentration

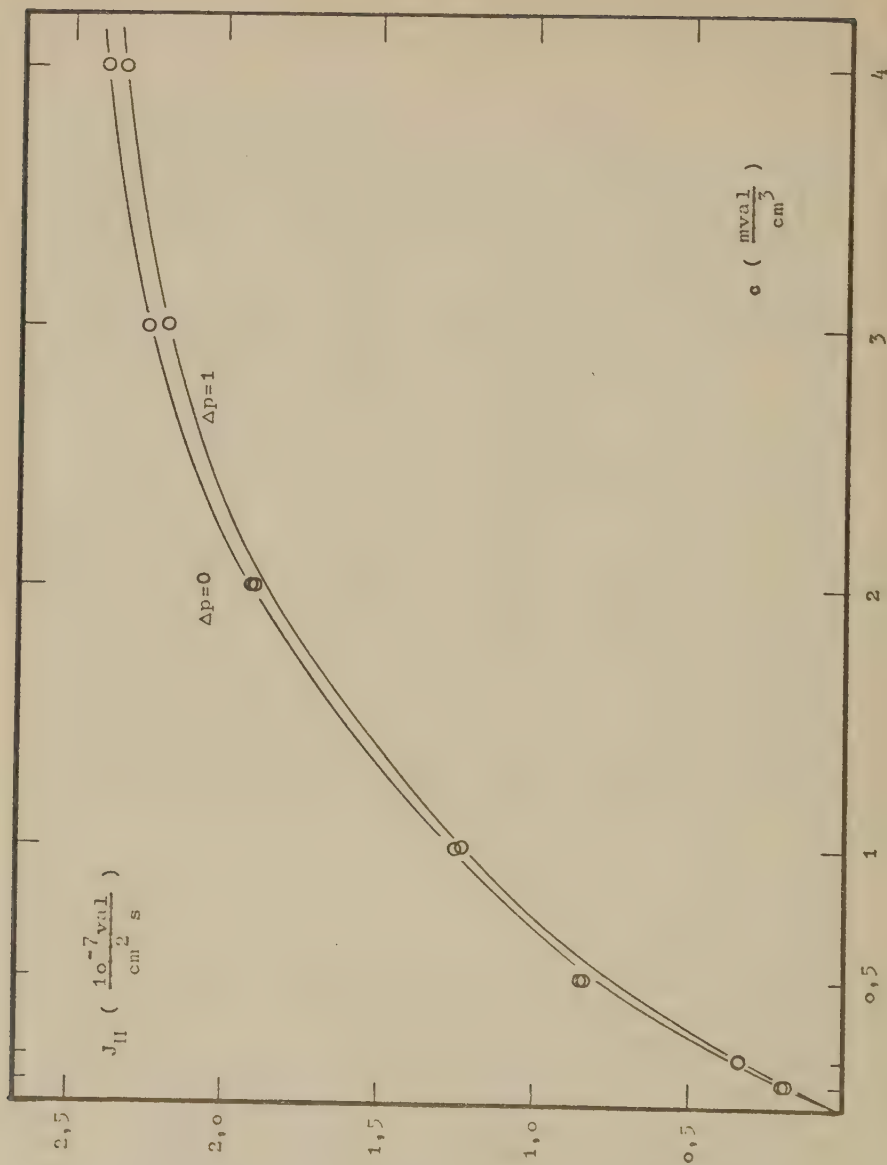


Abb. 32 Ionenstrom als Funktion der Konzentration

System: HCl/NaCl

Membran: PSSF

Parameter: Druck (atü)

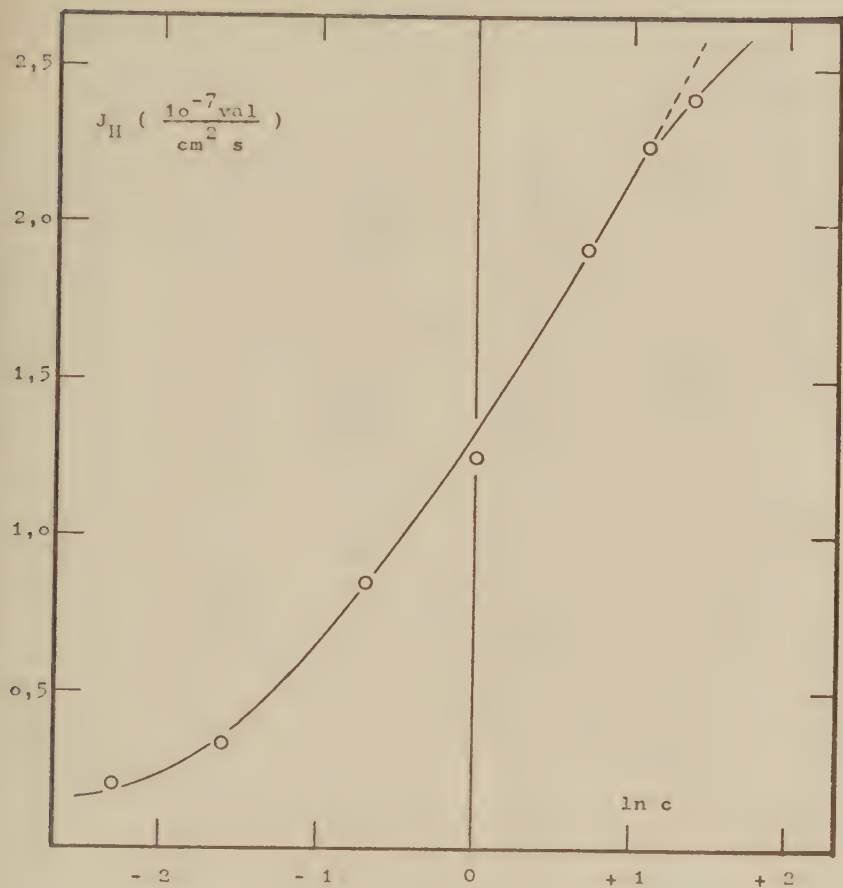


Abb. 33 Ionenstrom als Funktion des Logarithmus
der Konzentration bei $\Delta p = 0$ (atü)
System: HCl/NaCl Membran: PSSF

Tabelle 17

Die binäre Osmose

System: HCl/KCl

Membran: PSSF

c_{HCl} $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$	p atü	J_L $\frac{10^{-7} \text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	J_H $\frac{10^{-7} \text{val}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	J_L/J_H $\frac{\text{mol}}{\text{val}}$
0,1	0,00	1,95	0,38	5,13
	0,25	1,57	0,36	4,36
	0,50	1,25	0,35	3,57
	0,75	0,77	0,34	2,26
	1,00	0,36	0,28	1,29
0,2	0,00	3,90	0,63	6,19
	0,25	3,48	0,61	5,70
	0,50	3,14	0,59	5,32
	0,75	2,75	0,58	4,74
	1,00	2,38	0,55	4,33
0,5	0,00	6,77	1,19	5,69
	0,25	6,35	1,15	5,52
	0,50	6,04	1,16	5,21
	0,75	5,71	1,14	5,01
	1,00	5,40	1,07	5,05
1,0	0,00	7,60	1,82	4,18
	0,25	7,25	1,78	4,07
	0,50	6,94	1,73	4,01
	0,75	6,55	1,69	3,88
	1,00	6,23	1,61	3,87
2,0	0,00	7,32	2,78	2,63
	0,25	6,96	2,76	2,52
	0,50	6,68	2,73	2,45
	0,75	6,37	2,71	2,35
	1,00	5,95	2,61	2,28

Fortsetzung von Tabelle 17

c_{HCl} $\frac{mval}{cm^3}$	F atü	J_L $\frac{10^{-7} mol}{cm^2 s}$	J_H $\frac{10^{-7} val}{cm^2 s}$	J_L/J_H $\frac{mol}{val}$
3,0	0,00	5,69	3,56	1,60
	0,25	5,25	3,52	1,49
	0,50	4,83	3,49	1,38
	0,75	4,53	3,41	1,33
	1,00	4,15	3,39	1,22

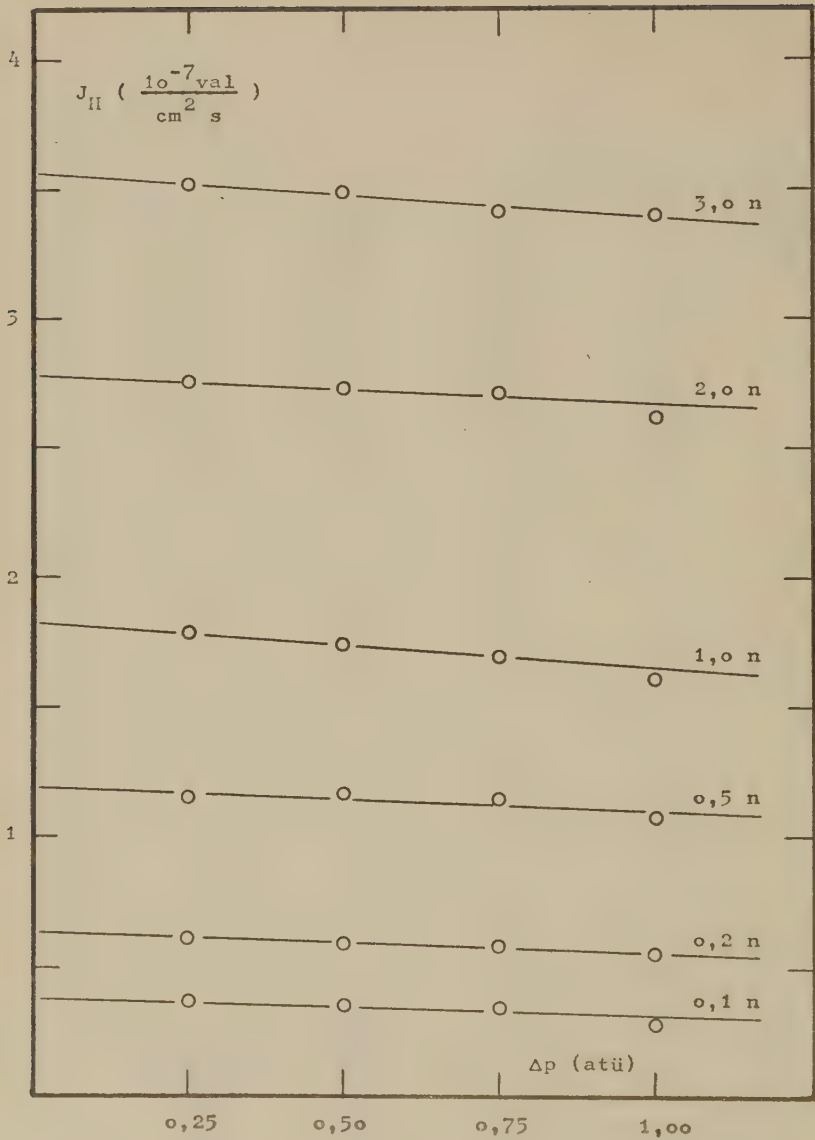


Abb. 34 Ionenstrom als Funktion des Druckes

System: HCl/KCl Membran: PSSF

Parameter: Konzentration

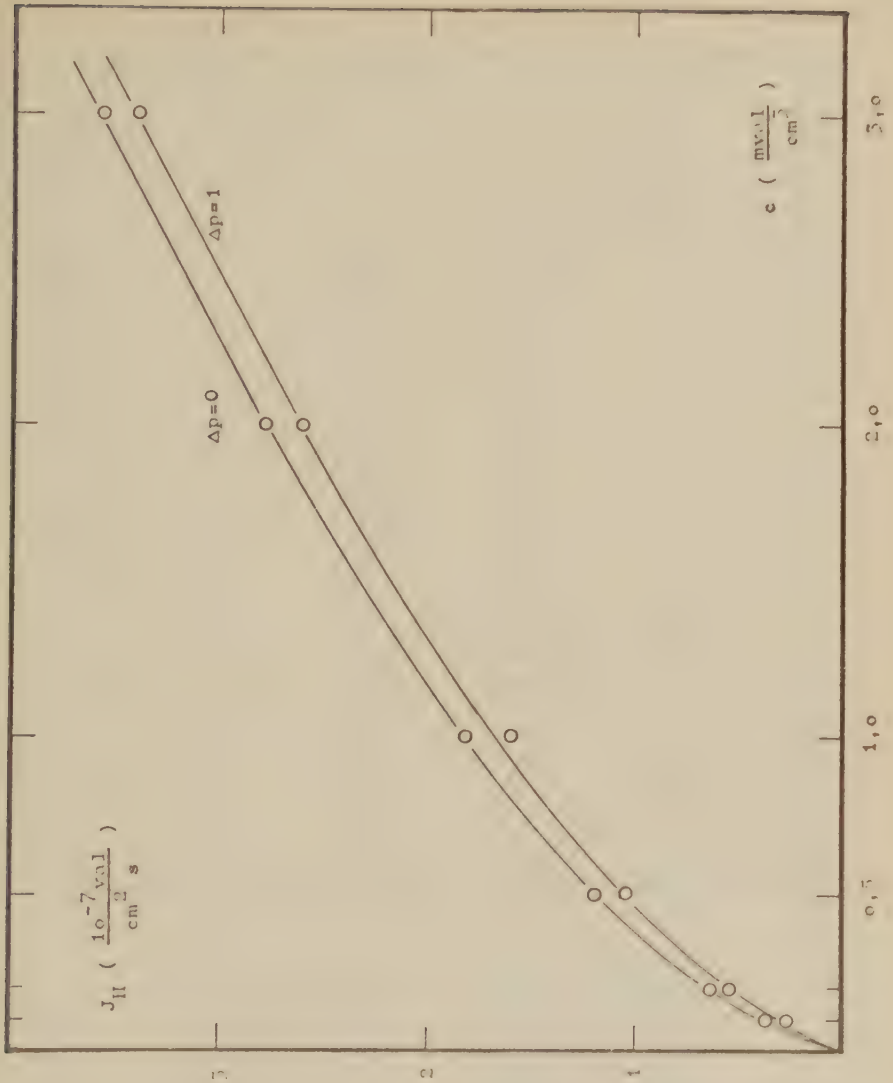


Abb. 35 Ionenstrom als Funktion der Konzentration

System: HCl/KCl Membran: PSSP

Parameter: Druck (atü)

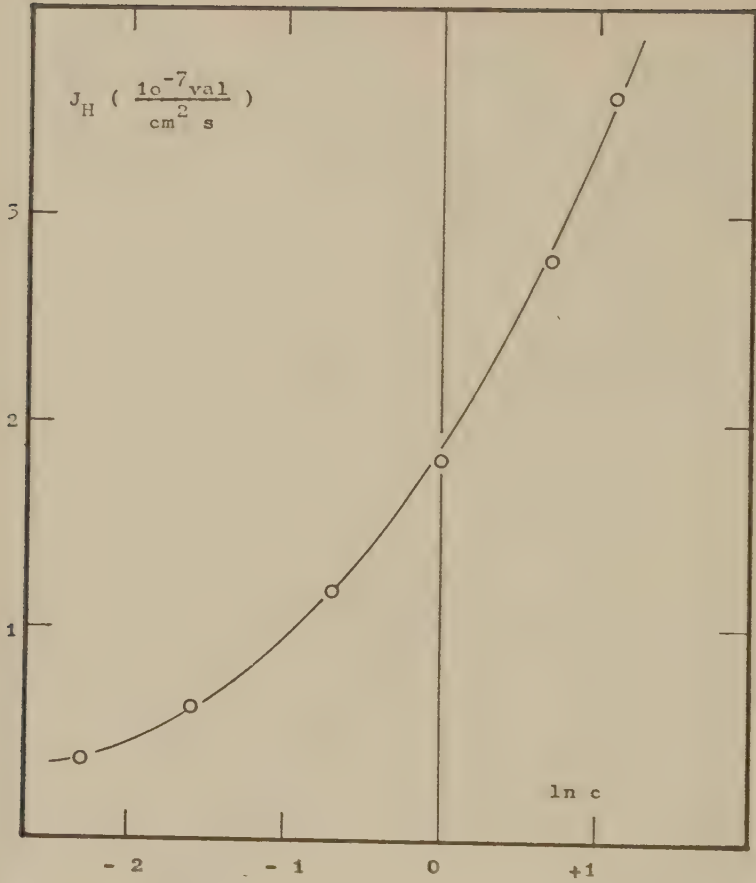


Abb. 36 Ionenstrom als Funktion des Logarithmus
der Konzentration bei $\Delta p = 0$ (atü)

System: HCl/KCl Membran: PSSF

Tabelle 18

Die binäre Osmose

System: KOH/KCl

Membran: AMFion

c_{KOH} $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$	p atü	J_L $\frac{10^{-7} \text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	J_{OH} $\frac{10^{-7} \text{val}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	J_L/J_{OH} $\frac{\text{mol}}{\text{val}}$
0,2	0,00	0,85	0,123	6,91
	0,25	0,78	0,121	6,45
	0,50	0,73	0,119	6,13
	0,75	0,65	0,114	5,70
	1,00	0,55	0,114	4,82
0,4	0,00	1,22	0,186	6,56
	0,25	1,16	0,183	6,34
	0,50	1,09	0,182	5,99
	0,75	1,04	0,180	5,78
	1,00	0,95	0,178	5,34
0,6	0,00	1,46	0,227	6,43
	0,25	1,40	0,223	6,28
	0,50	1,34	0,221	6,06
	0,75	1,27	0,220	5,77
	1,00	1,22	0,217	5,62
0,8	0,00	1,59	0,262	6,07
	0,25	1,52	0,259	5,87
	0,50	1,46	0,257	5,68
	0,75	1,41	0,255	5,53
	1,00	1,35	0,251	5,38
1,0	0,00	1,71	0,298	5,74
	0,25	1,65	0,295	5,59
	0,50	1,59	0,290	5,48
	0,75	1,54	0,292	5,27
	1,00	1,48	0,285	5,19
2,0	0,00	1,87	0,398	4,70
	0,25	1,81	0,394	4,59
	0,50	1,75	0,392	4,46
	0,75	1,70	0,389	4,37
	1,00	1,65	0,386	4,27

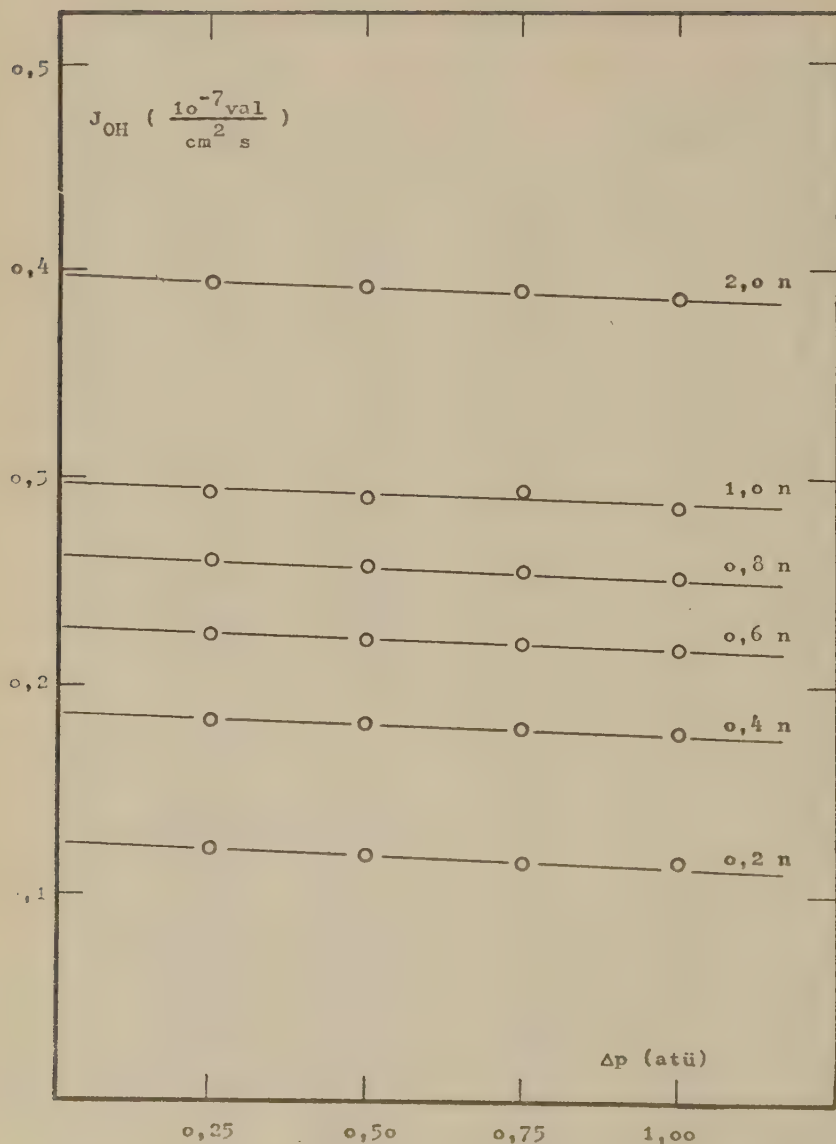


Abb. 57 Ionenstrom als Funktion des Druckes

System: KOH/KCl Membran: AMFion

Parameter: Konzentration

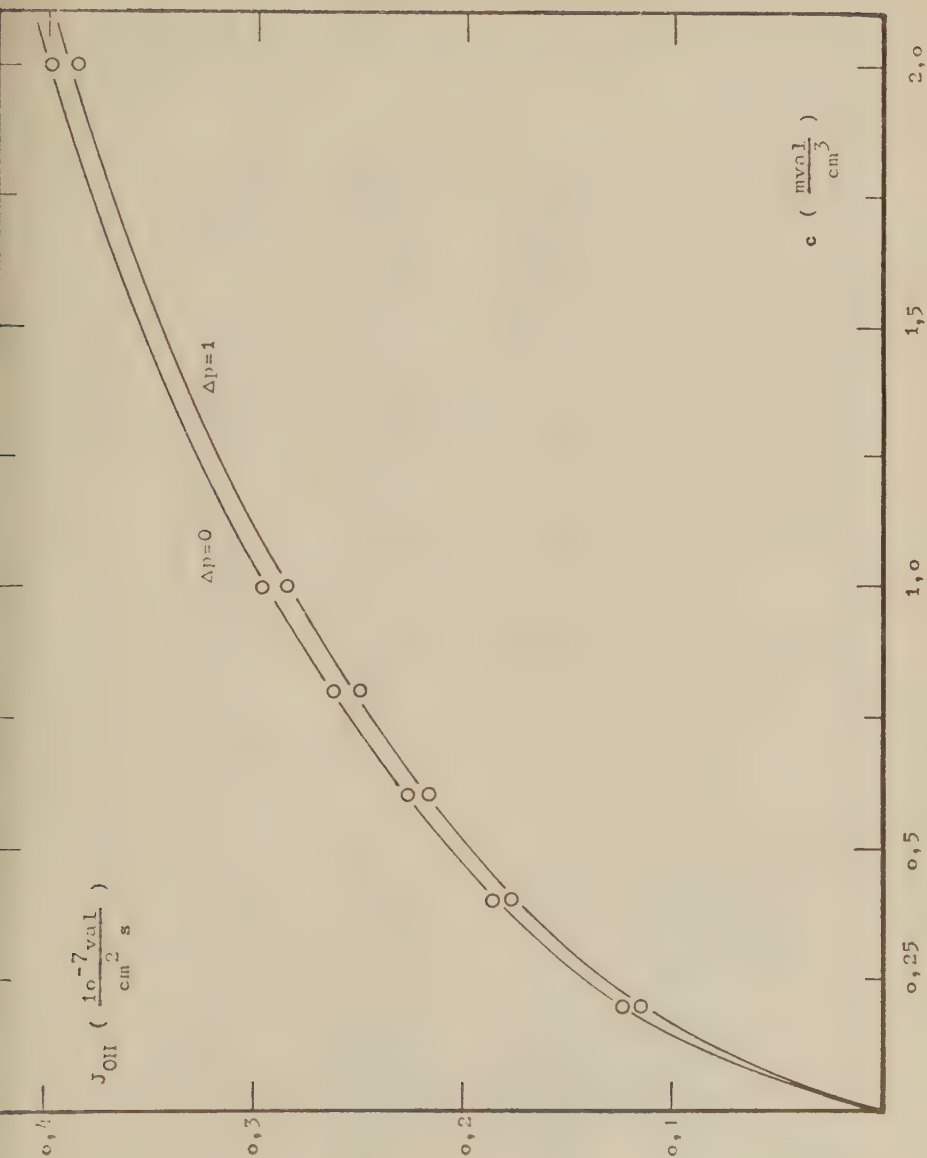


Abb. 38 Ionenstrom als Funktion der Konzentration

System: KOH/KCl Membran: AMFion

Parameter: Druck (atü)

Tabelle 19

Die binäre Osmose

System: KOH/KJ

Membran: AMFion

c_{KOH} $\frac{mval}{cm^3}$	P atü	J_L $\frac{10^{-7} mol}{cm^2 s}$	J_{OH} $\frac{10^{-7} val}{cm^2 s}$	J_L/J_{OH} $\frac{mol}{val}$
0,2	0,00	1,15	0,120	9,60
	0,25	1,09	0,118	9,24
	0,50	1,01	0,112	9,02
	0,75	0,95	0,110	8,64
	1,00	0,86	0,108	7,96
0,4	0,00	1,55	0,156	9,94
	0,25	1,49	0,154	9,68
	0,50	1,41	0,152	9,28
	0,75	1,37	0,150	9,13
	1,00	1,33	0,146	9,11
0,6	0,00	1,82	0,186	9,78
	0,25	1,76	0,184	9,57
	0,50	1,72	0,180	9,56
	0,75	1,67	0,180	9,28
	1,00	1,60	0,178	8,99
0,8	0,00	2,00	0,202	9,90
	0,25	1,95	0,202	9,65
	0,50	1,92	0,200	9,60
	0,75	1,85	0,200	9,25
	1,00	1,81	0,196	9,23
1,0	0,00	2,08	0,224	9,29
	0,25	2,04	0,222	9,19
	0,50	1,99	0,220	9,05
	0,75	1,93	0,220	8,77
	1,00	1,89	0,212	8,92
2,0	0,00	2,40	0,292	8,22
	0,25	2,36	0,290	8,14
	0,50	2,33	0,288	8,09
	0,75	2,30	0,282	8,16
	1,00	2,24	0,284	7,89

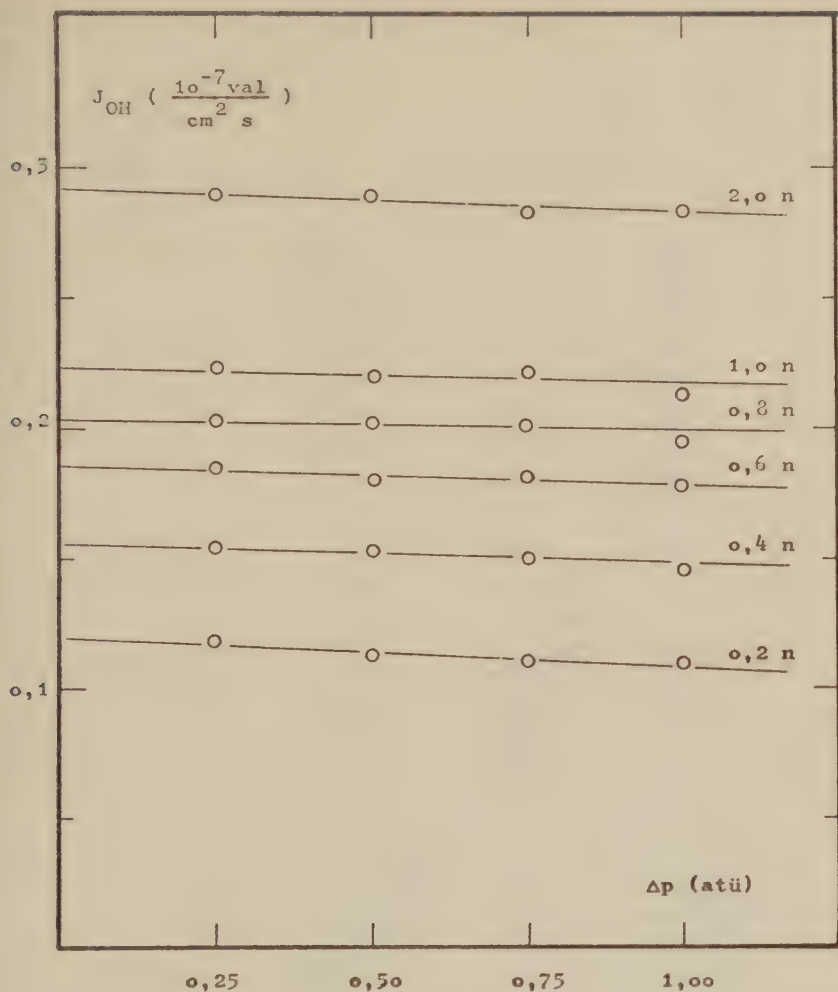


Abb. 39 Ionenstrom als Funktion des Druckes

System: KOH/KJ Membran: AMFion

Parameter: Konzentration

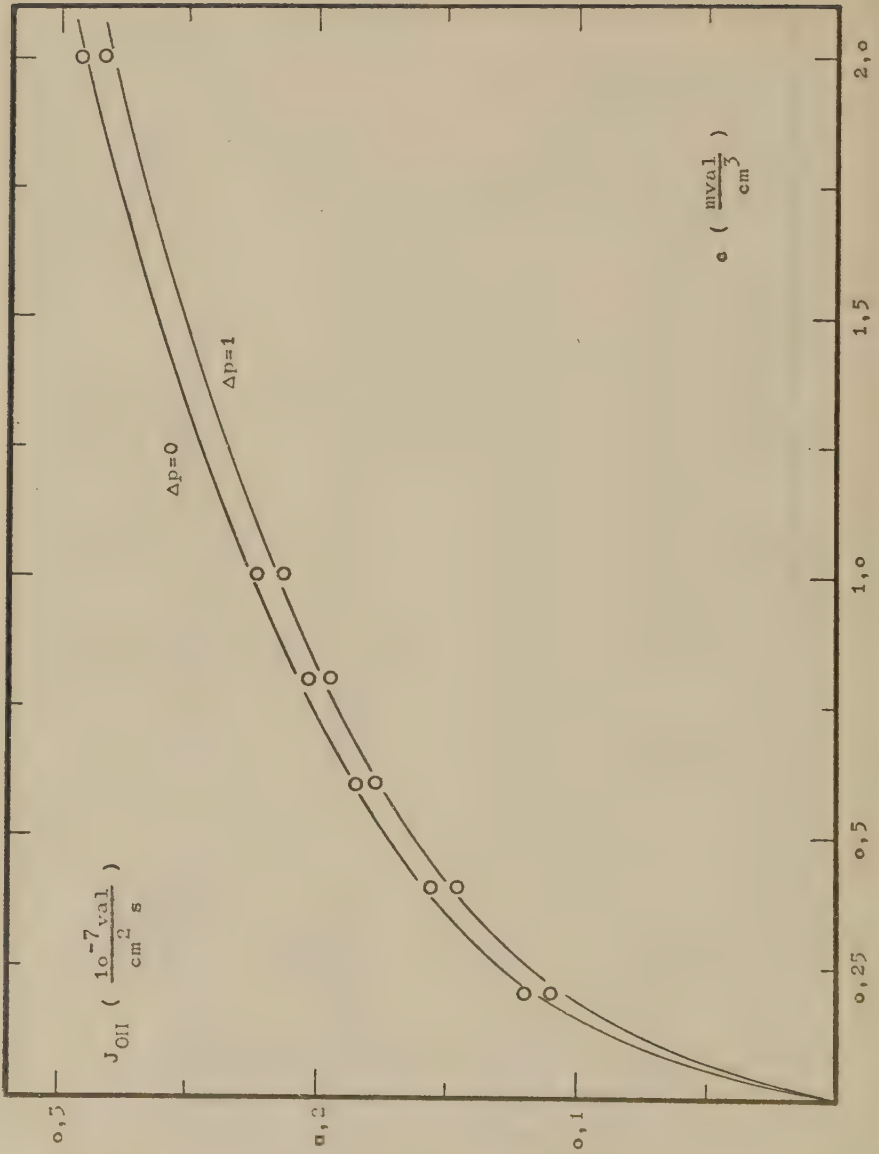


Abb. 40 Ionenstrom als Funktion der Konzentration

System: KOH/KJ Membran: AMFion

Parameter: Druck (atü)

Tabelle 20

Die binäre Osmose

System: KOH/KCl

Membran: Nepton

c_{KOH} $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$	P atü	J_L $\frac{10^{-7} \text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	J_{OH} $\frac{10^{-7} \text{val}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	J_L/J_{OH} $\frac{\text{mol}}{\text{val}}$
0,2	0,00	1,16	0,122	9,51
	0,25	0,96	0,119	8,07
	0,50	0,71	0,120	5,92
	0,75	0,55	0,120	4,58
	1,00	0,34	0,113	3,01
0,4	0,00	1,79	0,203	8,82
	0,25	1,57	0,202	7,77
	0,50	1,40	0,201	6,97
	0,75	1,17	0,198	5,91
	1,00	1,00	0,197	5,08
0,6	0,00	2,46	0,289	8,51
	0,25	2,25	0,285	7,89
	0,50	1,97	0,283	6,96
	0,75	1,76	0,275	6,40
	1,00	1,59	0,273	5,82
0,8	0,00	2,86	0,350	8,17
	0,25	2,60	0,346	7,51
	0,50	2,40	0,342	7,02
	0,75	2,17	0,341	6,36
	1,00	1,89	0,338	5,59
1,0	0,00	3,18	0,401	7,93
	0,25	2,96	0,400	7,40
	0,50	2,72	0,395	6,89
	0,75	2,49	0,391	6,37
	1,00	2,28	0,393	5,80
2,0	0,00	3,57	0,510	7,00
	0,25	3,36	0,507	6,23
	0,50	3,13	0,506	6,19
	0,75	2,94	0,499	5,89
	1,00	2,71	0,501	5,41

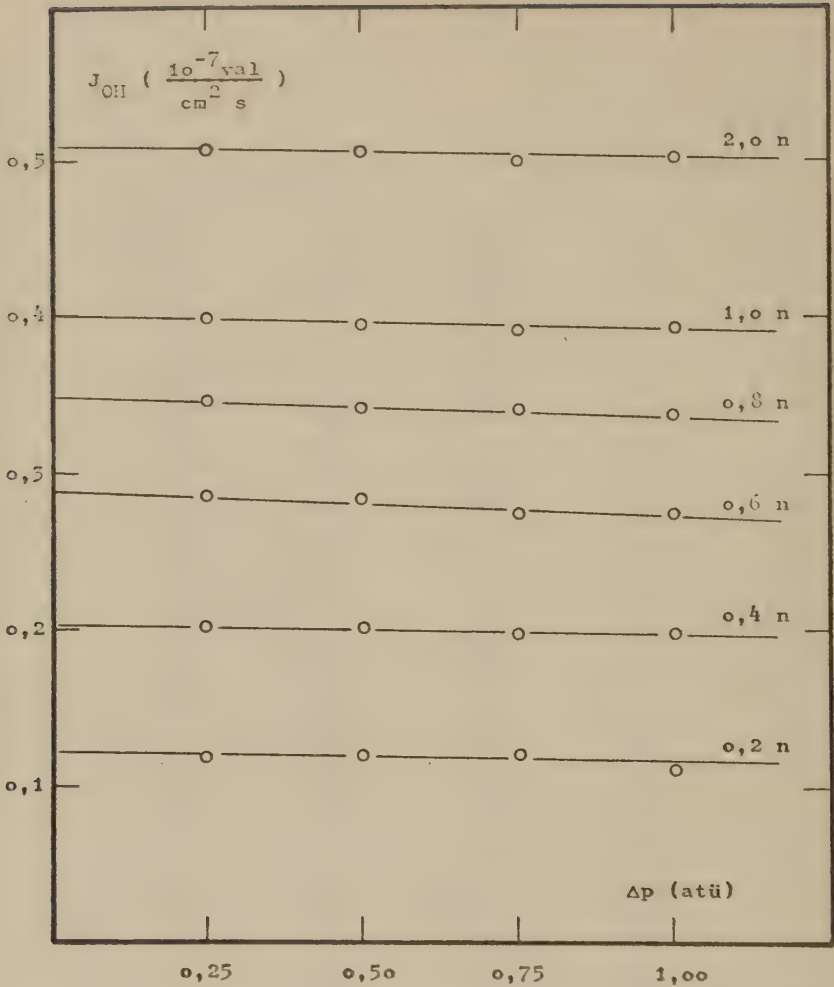


Abb. 41 Ionenstrom als Funktion des Druckes

System: KOH/KCl Membran: Nepton

Parameter: Konzentration

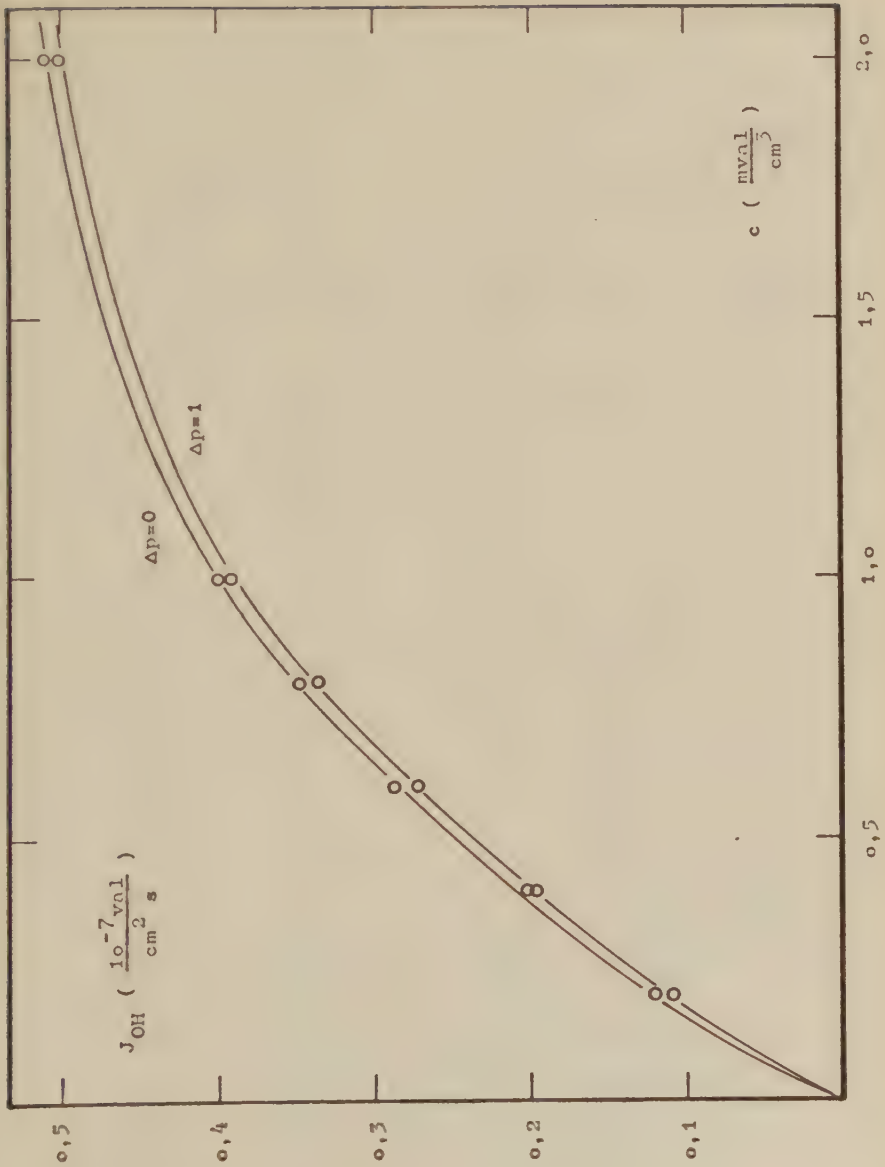


Abb.42 Ionenstrom als Funktion der Konzentration

System: KOH/KCl Membran: Neptun

Parameter: Druck (atü)

Tabelle 21

Die binäre Osmose

System: KOH/KJ

Membran: Nepton

c_{KOH} $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$	P atü	J_L $\frac{10^{-7} \text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	J_{OH} $\frac{10^{-7} \text{val}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	J_L/J_{OH} $\frac{\text{mol}}{\text{val}}$
0,2	0,00	1,23	0,080	15,38
	0,25	1,00	0,079	12,66
	0,50	0,75	0,077	9,74
	0,75	0,52	0,079	6,58
	1,00	0,29	0,076	3,82
0,4	0,00	1,78	0,125	14,24
	0,25	1,54	0,123	12,52
	0,50	1,30	0,121	10,74
	0,75	1,05	0,123	8,54
	1,00	0,83	0,122	6,80
0,6	0,00	2,35	0,170	13,82
	0,25	2,14	0,168	12,74
	0,50	1,91	0,168	11,37
	0,75	1,73	0,164	10,55
	1,00	1,51	0,163	9,26
0,8	0,00	2,86	0,214	13,36
	0,25	2,67	0,213	12,54
	0,50	2,50	0,208	12,02
	0,75	2,31	0,209	11,05
	1,00	2,09	0,207	10,10
1,0	0,00	3,29	0,250	13,16
	0,25	3,10	0,247	12,55
	0,50	2,91	0,246	11,83
	0,75	2,71	0,242	11,20
	1,00	2,54	0,240	10,58

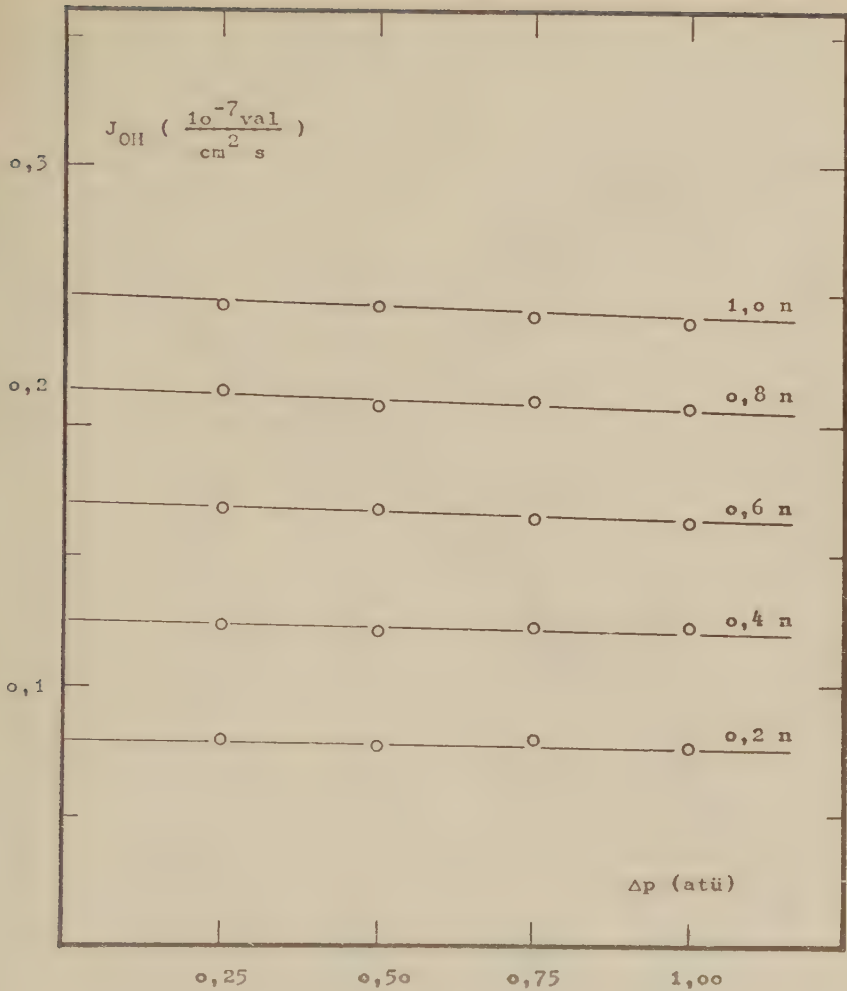


Abb. 43 Ionenstrom als Funktion des Druckes

System: KOH/KJ Membran: Nepton

Parameter: Konzentration

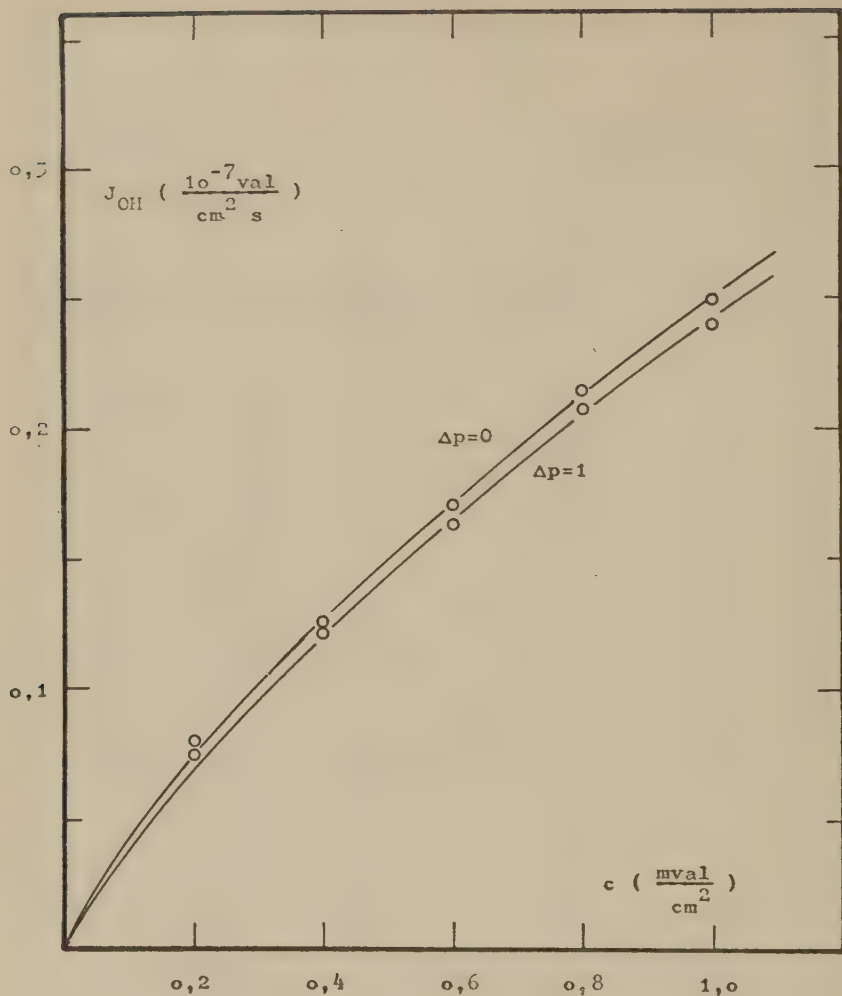


Abb. 44 Ionenstrom als Funktion der Konzentration

System: KOH/KJ Membran: Neptun

Parameter: Druck (atü)

Tabelle 22

Die binäre Osmose

System: KOH/KCl

Membran: PDF

c_{KOH} $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$	P atü	J_L $\frac{10^{-7} \text{ mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$	J_{OH} $\frac{10^{-7} \text{ val}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$	J_L/J_{OH} $\frac{\text{mol}}{\text{val}}$
0,2	0,00	3,37	0,640	5,27
	0,25	3,00	0,625	4,80
	0,50	2,70	0,630	4,29
	0,75	2,37	0,600	3,95
	1,00	2,20	0,575	3,83
0,4	0,00	5,44	1,930	5,28
	0,25	4,95	1,915	4,88
	0,50	4,80	0,995	4,82
	0,75	4,31	0,765	4,47
	1,00	3,94	0,960	4,10
0,6	0,00	7,27	1,370	5,31
	0,25	6,89	1,350	5,10
	0,50	6,61	1,330	4,97
	0,75	6,28	1,295	4,85
	1,00	6,03	1,270	4,75
0,8	0,00	8,88	1,685	5,27
	0,25	8,46	1,675	5,05
	0,50	8,15	1,650	4,94
	0,75	7,70	1,645	4,68
	1,00	7,31	1,640	4,46
1,0	0,00	10,19	2,020	5,04
	0,25	9,77	2,005	4,87
	0,50	9,42	1,990	4,73
	0,75	9,00	1,990	4,52
	1,00	8,60	1,965	4,38

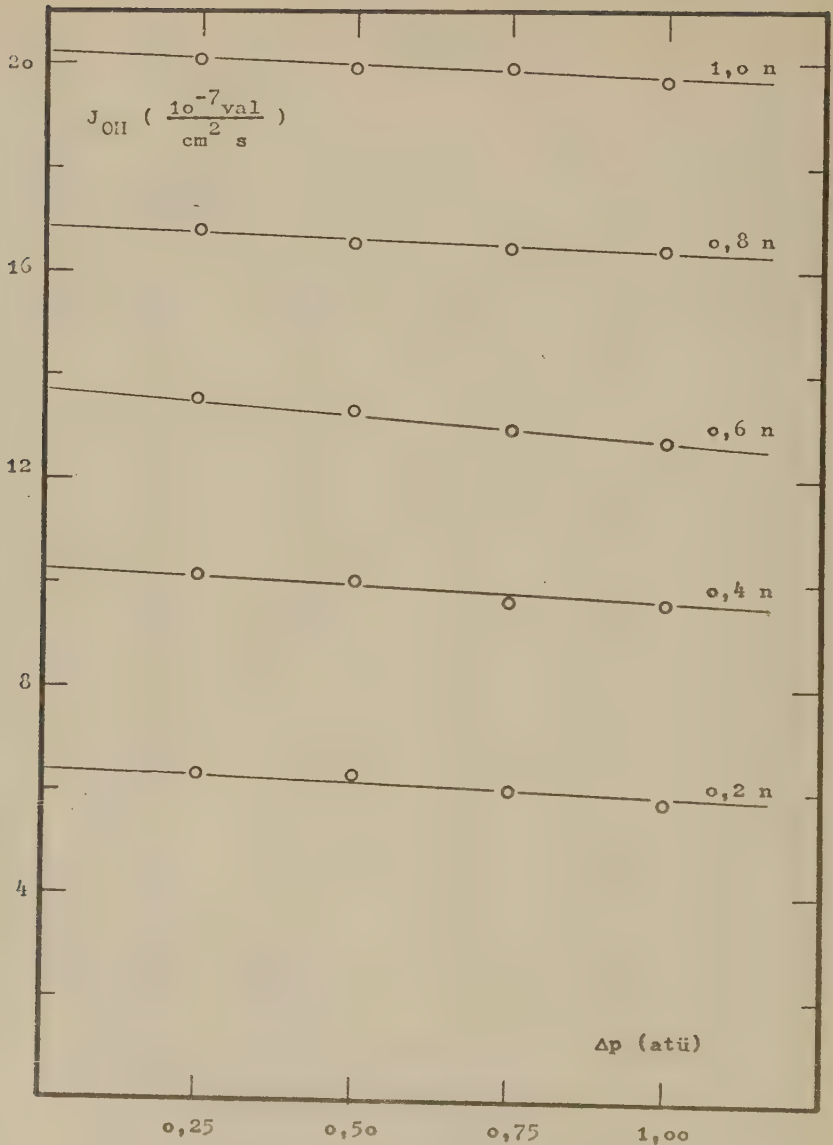


Abb. 45 Ionenstrom als Funktion des Druckes

System: KOH/KCl Membran: PDF

Parameter: Konzentration

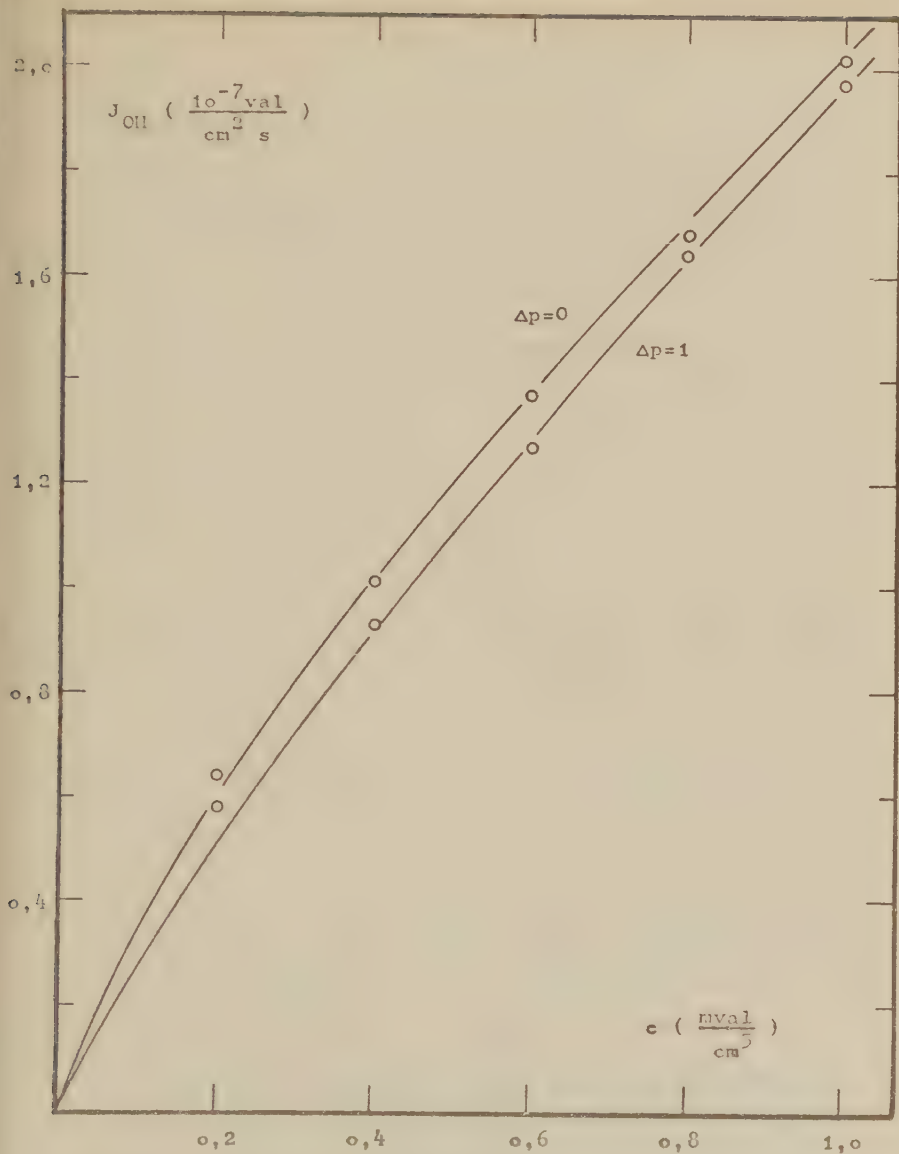


Abb. 46 Ionenstrom als Funktion der Konzentration

System: KOH/KCl Membran: PDF

Parameter: Druck (atü)

6.1.3 Die Deviation (der Wasserstrom)

Während wir uns bisher lediglich mit der Druckabhängigkeit des Wasserstroms beschäftigt haben, wollen wir nun dessen Konzentrationsabhängigkeit näher untersuchen.

Unter isotonen Versuchsbedingungen wurde bei wechselnden Außenkonzentrationen und Drucken der dabei auftretende Lösungsmitteltransport gemessen.

Bei den Untersuchungen mit der Kationenaustauschermembran PSSF (Polystyrolsulfonsäure mit Formaldehyd) der Firma Bayer füllte man jeweils in die linke Zellohlfte der osmotischen Apparatur Salzsäure und in die rechte Kammer die entsprechenden isotonen Lösungen von LiCl, NaCl und KCl ein. Soweit dies möglich war, wurden die Konzentrationen bei den drei Systemen HCl/LiCl, HCl/NaCl und HCl/KCl von 0,1 n über 0,2 n, 0,5 n, 1,0 n, 3,0 n, 4,0 n bis 6,0 n variiert (s. auch Tabelle 2).

Bei den Versuchen mit Anionenaustauschermembranen der einzelnen Firmen (s. Tab. 1) wurden die Systeme KOH/KCl und KOH/KJ bei KOH-Konzentrationen von 0,2 n, 0,4 n, 0,6 n, 0,8 n, 1,0 n bis 2,0 n gemessen (s. Tab. 3). Bei höheren Außenkonzentrationen an KOH erwies sich die chemische Beständigkeit der verwendeten Membranen bzw. der Gummidichtungen und Zuleitungen der osmotischen Zelle als nicht ausreichend. Deshalb wurden nur bei den Systemen KOH/KCl und KOH/KJ unter Verwendung der Anionenaustauschermembranen AMFion und Nepton die Konzentrationen auf 2 n gesteigert.

Wie wir in Kapitel 4.13 gesehen haben, erhalten wir durch Kom-

bination des freien und des erzwungenen Systems, d.h. Überlagerung des durch freie und des durch erzwungene Diffusion verursachten Wasserstromes die Beziehung (4.85), die im binären Fall die Abhängigkeit des gesamten Wasserstromes von den Ionenströmen J_H und J_A beschreibt.

Da die Wasser- bzw. Ionenströme gerichtete Größen sind, wollen wir den von links nach rechts (also von H^+ nach Me^+ oder von OH^- nach X^-) fließenden Strömen das negative und den von rechts nach links fließenden Strömen das positive Vorzeichen geben.

Im Fall der Systeme H^+/Me^+ schreibt sich Gl. (4.85)

$$J_L = - J_H \left[\frac{1}{2} \frac{R_H - R_{Me}}{R_H + R_{Me}} \frac{c_L}{c_H^+ + c_H^{++}} - \frac{m_H - m_{Me}}{m_L} \frac{c_H^{++}}{c_H^+ + c_H^{++}} \right] + J_A \frac{m_{MeA}}{m_L} \quad (6.20)$$

Da bei sämtlichen Systemen, die wir behandelt haben, stets

$R_{Me} > R_H$ (bzw. $R_X > R_{OH^-}$) und $m_{Me} > m_H$ (bzw. $m_X > m_{OH^-}$) gilt, müssen wir Gl. (6.20) umformen zu

$$J_L = J_H \left[\frac{1}{2} \frac{R_{Me} - R_H}{R_{Me} + R_H} \frac{c_L}{c_H^+ + c_H^{++}} - \frac{m_{Me} - m_H}{m_L} \frac{c_H^{++}}{c_H^+ + c_H^{++}} \right] + J_A \frac{m_{MeA}}{m_L} \quad (6.21)$$

(I)
(II)
(III)

Wir erkennen nun sofort, daß in dieser Gleichung die Terme I und III gleiches Vorzeichen besitzen, d.h. daß sie einen Wasserstrom in der gleichen Richtung, also in unserem Fall von rechts nach links, verursachen. Term II hingegen hat das negative Vorzeichen und ihm ist daher ein Wasserstrom von links nach rechts zuzuordnen.

Die physikalische Interpretation dieser Erscheinungen lautet folgendermaßen:

Term I ist ausschließlich auf die von Haftstelle zu Haftstelle springenden Ionen zurückzuführen. Wie wir schon früher dargelegt haben, führen diese das Wasser mit sich und erteilen der Membran den Rückstoß. Aufgrund der unterschiedlichen Reibungskoeffizienten sind jedoch die mitgeführten Wassermengen verschieden groß, und es kommt, wie aus Abb. 47 (a) ersichtlich, zu einem resultierenden Strom $J_{L(res)}^S$. Diesen Strom $J_{L(res)}^S$ wollen wir als "Springerstrom" bezeichnen.

Term II hingegen wird ausschließlich von der freien Diffusion der Donnan-Ionen hervorgerufen. Wie uns die schematische Abbildung 47 (b) zeigt, diffundiert ein H^+ -Ionenstrom von links nach rechts und ein Me^+ -Ionenstrom von rechts nach links. Beide Ionenströme erteilen dem Wasser den Rückstoß, wie es in einem freien System verlangt wird. Die dadurch hervorgerufenen Wasserströme verhalten sich, wie aus Gl. (4.13) hervorgeht, proportional ihren Ionenmassen m_i . Der resultierende Strom $J_{L(res)}^D$, den wir als "Schwimmerstrom" bezeichnen wollen, ist dem resultierenden Springerstrom entgegengerichtet, was sowohl aus Abb. 47 als auch aus Gl. (6.21) hervorgeht.

Term III, den wir erst bei sehr hohen Außenkonzentrationen zu berücksichtigen haben (s. Abb. 30), müssen wir noch zum freien System unseres Modells (s. Abb. 47 b) rechnen.

Da aufgrund der größeren Beweglichkeit der H^+ -Ionen im Fall der freien Diffusion mehr Wasserstoffionen von links nach

rechts als Me^+ -Ionen von rechts nach links diffundieren, müssen entsprechend der Mengen der H^+ - und der Me^+ -Ionen Anionen (X^- -Ionen) von links nach rechts diffundieren, um die Elektroneutralität gemäß der Bedingung $J_{\text{H}} + J_{\text{Me}} = J_{\text{X}}$ aufrechtzuerhalten. Diese freien Anionen verursachen natürlich wieder einen Wasserstrom, der in gleicher Richtung wie der Springerstrom von Term I fließt.

Zu bemerken ist noch, daß wir natürlich im Experiment weder den Springer- noch den Schwimmerstrom gesondert messen können. Wir beobachten vielmehr immer den durch die Überlagerung der beiden Ströme entstehenden Gesamtwasserstrom.

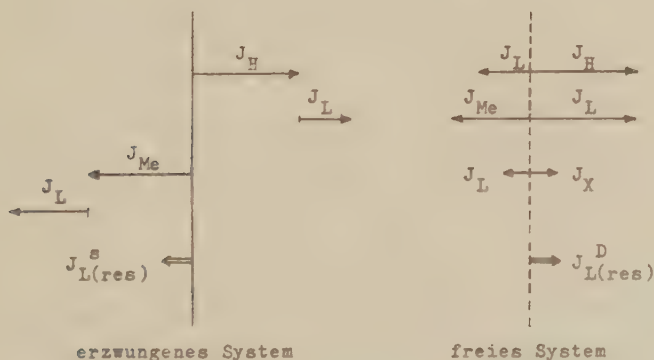


Abb. 47 (a)

(b)

Wenn wir also unsere Versuche mit kleinen Konzentrationen beginnen und diese allmählich steigern, so wird zunächst aufgrund des Fehlens von Donnan-Ionen nur Term I einen Osmosestrom ver-

ursachen, der jedoch bei steigender Konzentration durch Term II (Schwimmerstrom) merklich abgeschwächt wird, bis bei einer bestimmten Konzentration der Inversionspunkt (Umkehrpunkt) erreicht wird, in dem sich Springer- und Schwimmeranteil des gesamten Wasserstromes vollkommen kompensiert haben.

Da jedoch jede Ionenaustauschermembran eine genau definierte Haftstellenkonzentration besitzt und der Sprung eines Ions von Haftstelle zu Haftstelle ein zeitlich gesteuerter Aktivierungsvorgang ist, erreicht der dadurch verursachte Ionenstrom relativ früh sein Maximum und damit auch der zugehörige Wasserstrom, den wir als Springerstrom bezeichnet hatten.

Anders verhält es sich dagegen mit der freien Diffusion der Donnan-Ionen. Bei ihr ist die Donnan-Ionenkonzentration in der Membran und damit das Maximum des Donnanstromes durch die maximale Löslichkeit der einzelnen Neutralsalze bestimmt. Wir müssen also innerhalb unserer Versuchsreihe bei steigenden Aus-senkonzentrationen auch mit steigendem Donnan-Ionenstrom und damit mit steigendem Schwimmerstrom rechnen.

Diese Überlegungen führen dazu, daß speziell bei sehr hohen Konzentrationen der Schwimmerstrom stark überwiegt, und wir nach Überschreiten des Inversionspunktes eine starke Zunahme in oben definierter negativer Richtung zu erwarten haben.

Bisher ist aber noch der Einfluß des freien Anionenstromes und seines korrespondierenden Wasserstromes vernachlässigt worden. Wir haben festgestellt, daß dieser den Springeranteil des gesamten Wasserstroms verstärkt. Wir müssen somit bei ho-

hen Außenkonzentrationen wieder mit einer Schwächung des in negativer Richtung fließenden Schwimmerstromes rechnen.

Diesen Sachverhalt, den wir eben anhand von theoretischen Überlegungen dargelegt haben, bestätigen mit guter Übereinstimmung unsere Versuche mit der Kationenaustauschermembran PSSF sowie unsere Experimente mit Anionenaustauschermembranen, wenn auch hier der Inversionspunkt aus experimentellen Gründen nicht erreicht werden konnte.

Unter Vernachlässigung des Anionenstromes J_A errechnet sich im Fall des Systems H^+/Me^+ der Inversionspunkt nach Gl. (4.85) bzw. Gl. (4.87) zu

$$c_H^{++} = \frac{1}{2} \frac{R_{Me} - R_H}{R_{Me} + R_H} \frac{m_L^c L}{m_{Me} - m_H} \quad (6.22)$$

wobei c_H^{++} die Donnan-Ionenkonzentration der H^+ -Ionen, R_i die Reibungskoeffizienten der Ionen H^+ und Me^+ und m_H bzw. m_{Me} die Ionenmassen der einzelnen Partikelsorten bedeuten.

Betrachten wir die Abbildungen 48, 49 und 50, so liegen die Inversionspunkte bei diesen drei Systemen in der Nähe von $c = 4$ normal. Das Donnan-Gleichgewicht (s. Kap. 3.5) liefert uns nun für den Inversionspunkt die Anionenkonzentration innerhalb der Membran zu

$$c_A^{++} = \frac{1}{2} \left(-c_F + \sqrt{4c^2 + c_F^2} \right) \quad (6.23)$$

Da wir sämtlichen bisher angestellten Überlegungen

$c_{\text{H}}^{++} = c_{\text{Me}}^{++} = \frac{1}{2} c_{\text{A}}^{++}$ zugrundegelegt haben, können wir leicht für die experimentell ermittelten Inversionspunkte die zugehörigen Donnan-Ionenkonzentrationen berechnen.

In Tabelle 23 sind die aus Formel (6.22) und die aus Gl. (6.23) errechneten Werte in den Spalten 6 und 7 einander gegenübergestellt. Außerdem finden wir in Spalte 2 der Tabelle das Verhältnis des Hydratationsgrades von Me^+ zu H^+ (Lit. 41) sowie in Spalte 3 das Verhältnis der Reibungskoeffizienten $\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2}$ (Lit. 15). Die Werte für die Wasserkonzentration c_{L} wurden der Arbeit von D. Fiederer (Lit. 27) entnommen.

Tabelle 23

System	Hydr.V.	$\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2}$	c_{L}	c_{IP}	c_{IP}^{++}	c_{IP}^{++} (theor)
Li^+/H^+	13,9	0,76	11,0	4,1	1,68	12,5
Na^+/H^+	8,4	0,57	9,6	3,8	1,50	2,1
K^+/H^+	4,0	0,47	9,5	ca 4	1,5-1,7	1,1

Außerdem enthält Spalte 5 die Außenkonzentrationen für den Inversionspunkt c_{IP} für die Systeme H^+/Me^+ , wie aus den Abbildungen 48, 49 und 50 ersichtlich ist.

Vergleicht man nun die in den Spalten 6 und 7 in Tabelle 23 angegebenen Donnan-Ionenkonzentrationen für den Inversionspunkt miteinander, so stellt man zwar fest, daß die experimentell ermittelten Werte für die Systeme Na^+/H^+ und K^+/H^+ hinsichtlich der Größenordnung mit den theoretisch ermittel-

ten übereinstimmen, daß jedoch beim System Li^+/H^+ der Wert um fast das 8-fache divergiert. Um diese Diskrepanz zu erklären, müssen wir uns über zwei Dinge im klaren sein.

Zunächst haben wir bei unseren theoretischen Überlegungen bezüglich des Springermodells völlig elastische Stöße zwischen Ionen und Wassermolekeln vorausgesetzt und haben die Relaxationserscheinungen einer nicht idealen Membran vernachlässigt (Lit. 10).

Weiters ist es sicher nicht zulässig, für die Werte der Ionenmassen die reinen Atomgewichte der einzelnen Elemente heranzuziehen, da ja jede Ionensorte in einer Lösung unterschiedlich stark solvatisiert bzw. in einer wäßrigen Lösung hydratisiert ist.

In Tabelle 23 findet man das Verhältnis der Hydratationszahlen der einzelnen Ionensorten Me^+ zum Wasserstoffion. Wir bemerken, daß vom System K^+/H^+ angefangen über das System Na^+/H^+ bis zum System Li^+/H^+ eine starke Zunahme der Hydratation des Me^+ -Ions im Verhältnis zum Wasserstoffion zu verzeichnen ist, die beim System Li^+/H^+ den höchsten Wert erreicht. Dies wurde auch von Winger et al. (Lit. 42) durch elektroosmotische Messungen bestens bestätigt.

Berücksichtigen wir diese Tendenz, so bekommt der Ausdruck $m_L/(m_{\text{Me}} - m_{\text{H}})$ in Gl. (6.22) von K^+/H^+ über Na^+/H^+ zu Li^+/H^+ ein zunehmend größeres Gewicht, was zur Folge hat, daß wir entsprechend niedrigere Donnan-Ionenkonzentrationen für den Umkehrpunkt (Inversionspunkt) erhalten.

Eine quantitative Aussage ist damit aus schon angeführten

Überlegungen nicht möglich, zumal wir auch die genauen Hydrationsverhältnisse der Ionen in der Membran nicht kennen. So kann Gl. (4.85) bzw. Gl. (6.21) gerade aufgrund ihrer einfachen Beschaffenheit nur qualitative oder halbquantitative Aussagen über die Deviation bei der Osmose machen.

Auf jeden Fall zeigt sie, daß im Fall der binären Osmose mit wachsender Konzentration eine Umkehrung der Richtung des Wasserstroms erfolgen muß, ohne daß irgendwelche Koeffizienten R_i oder m_i geändert zu werden brauchen.

Bei den Versuchen mit Anionenaustauschermembranen konnten aus früher schon erwähnten Gründen die Konzentrationen nicht so hoch gewählt werden und somit auch der Inversionspunkt nicht erreicht werden.

Dennoch zeigen die Abbildungen 51 bis 55 bei steigender Konzentration die Abweichung von der Linearität des Wasserstroms. Stellt man den Wasserstrom als Funktion des Logarithmus der Konzentration dar, so kann man in den Abbildungen 56, 57 und 58 zuerst einen linearen Anstieg des Springerstromes feststellen, der dann aber bei wachsendem Einfluß des Schwimmerstroms sehr schnell verloren geht.

In den Abbildungen 59 bis 66 ist der Wasserstrom als Funktion des Ionenstroms dargestellt, wie es Gl. (4.85) beschreibt.

Auch hier kann man zunächst einen kräftigen Anstieg des Kurvenverlaufs feststellen, der mit wachsender Konzentration durch ein Maximum geht und dann ins Negative abbiegt. Besonders deutlich ist dies wiederum bei den drei Systemen H^+/Me^+ zu beobachten.

ten, während in den Abbildungen 62 bis 66 aus schon erwähnten Gründen der Kurvenverlauf höchstens das Maximum erreicht oder nur knapp überschreitet.

Die Abbildungen 67 bis 74 zeigen schließlich noch die Abhängigkeit des Quotienten von Wasser- und Ionenstrom von der außen angelegten Konzentration.

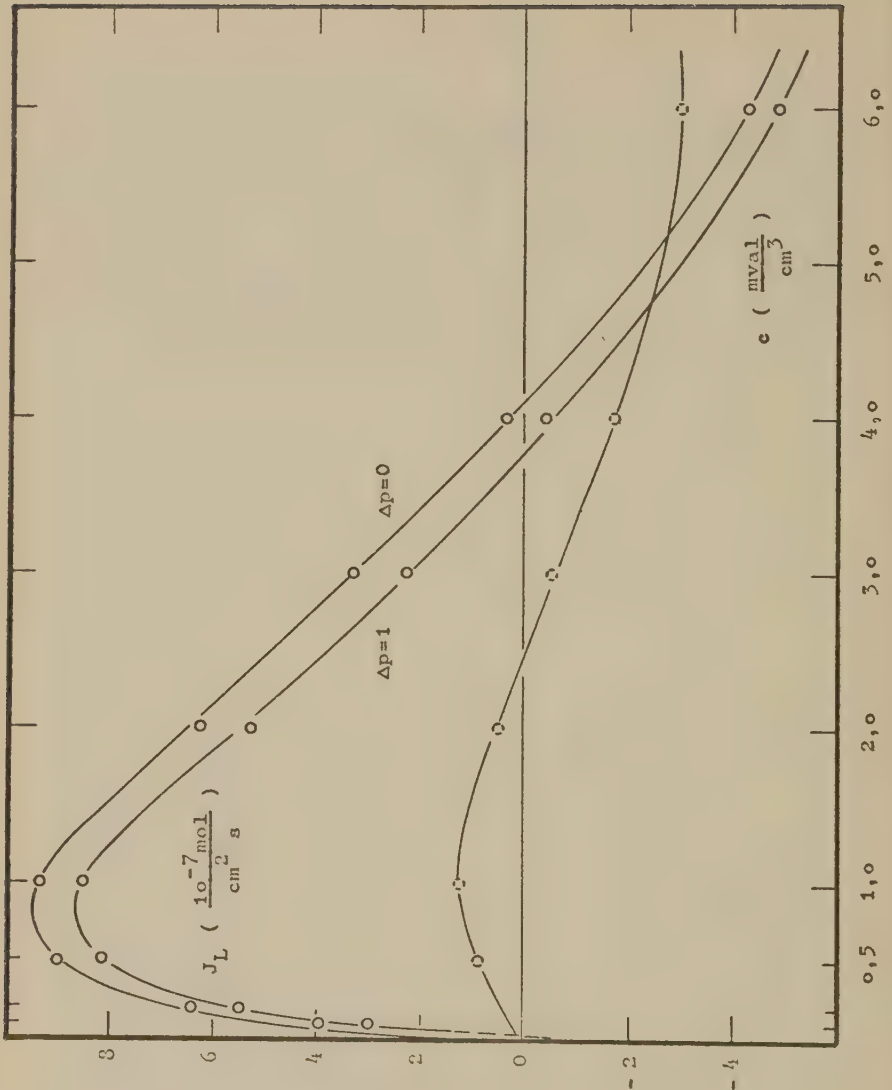


Abb. 48 Wasserstrom als Funktion der Konzentration

System: HCl/LiCl Membran: PSSF

Parameter: Druck (atü)

ohne Rühren bei $\Delta p = 0,25$ (atü)

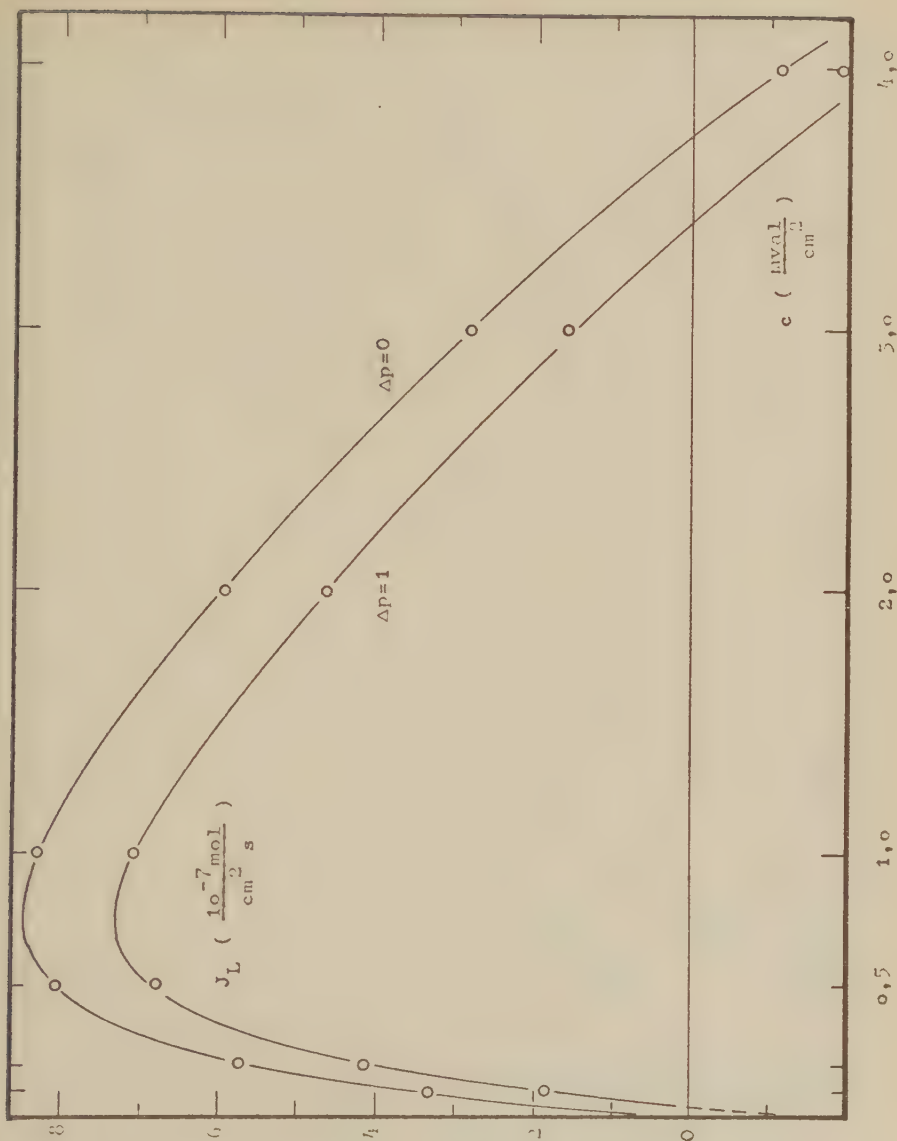


Abb. 49 Wasserstrom als Funktion der Konzentration

System: HCl/NaCl Membran: PSSF

Parameter: Druck (atü)

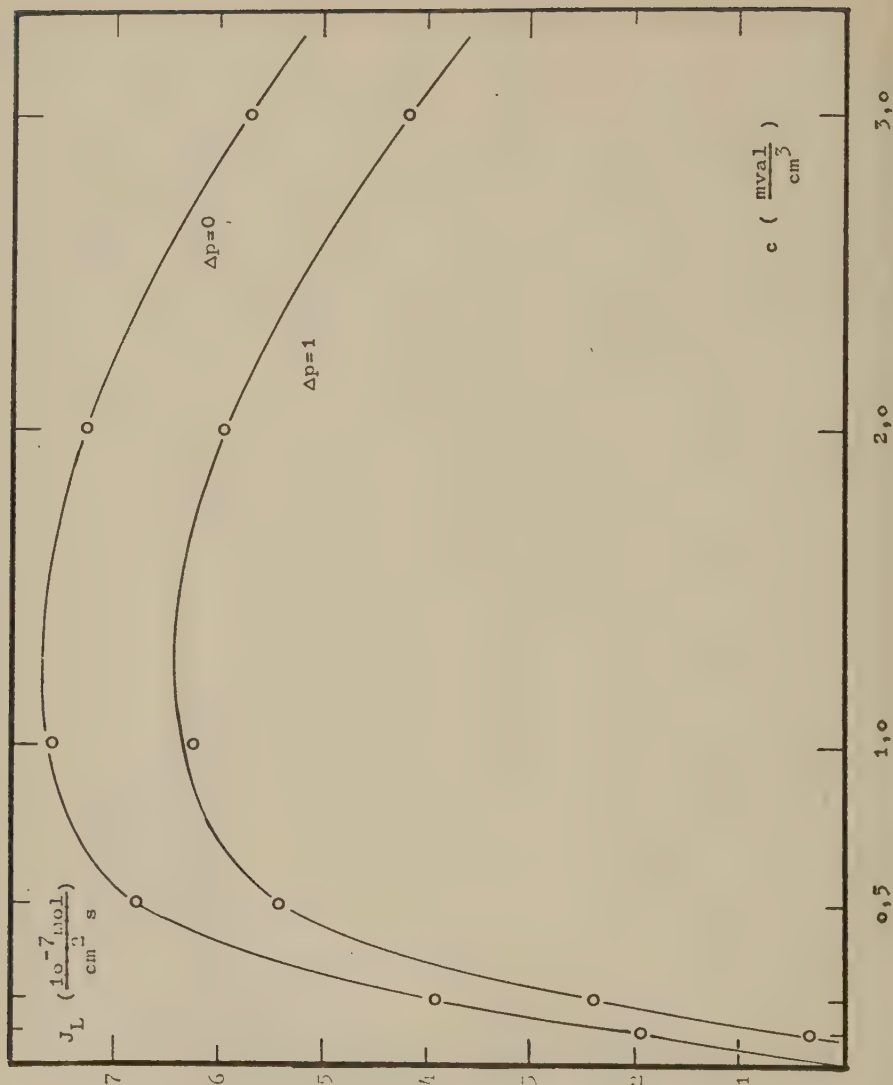


Abb. 50 Wasserstrom als Funktion der Konzentration

System: HCl/KCl Membran: PSSF

Parameter: Druck (atü)

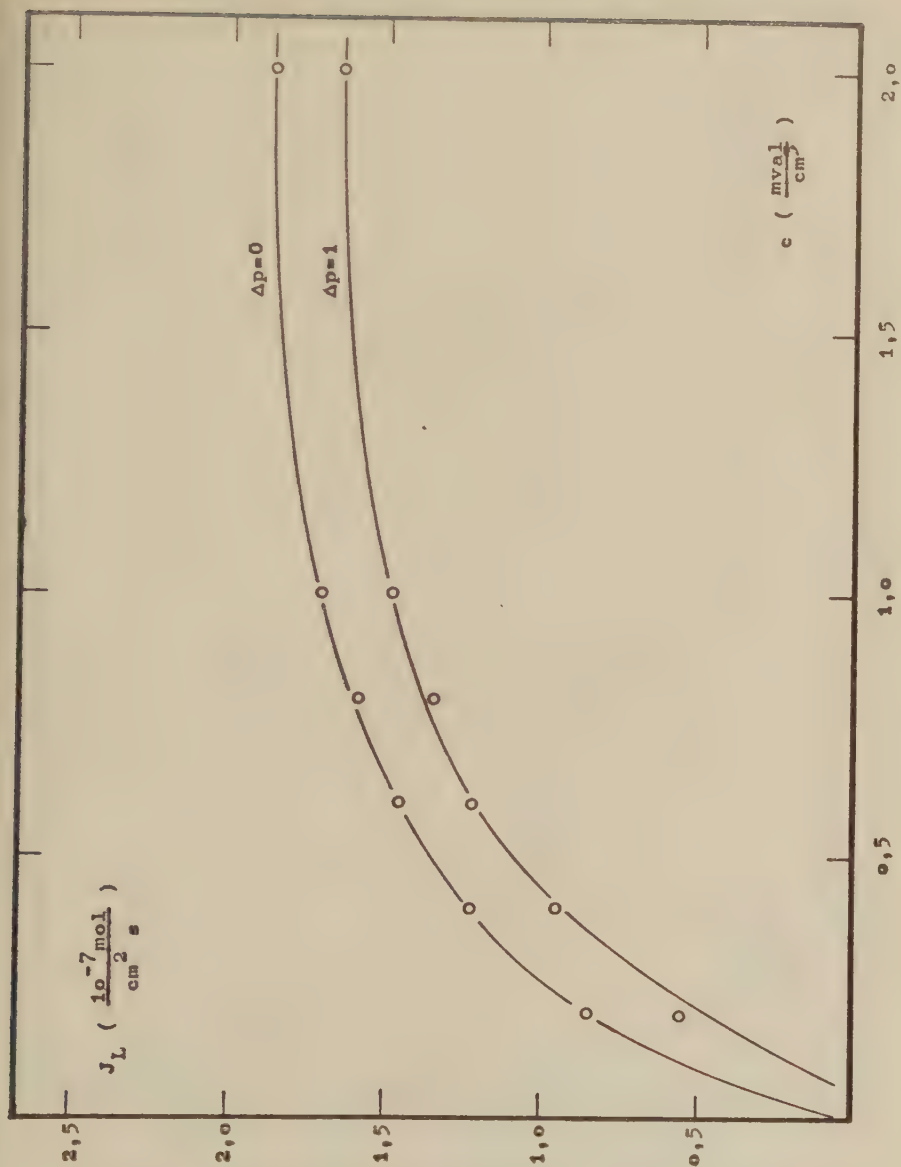


Abb. 51 Wasserstrom als Funktion der Konzentration

System: KOH/KCl Membran: AMFion

Parameter: Druck (atü)

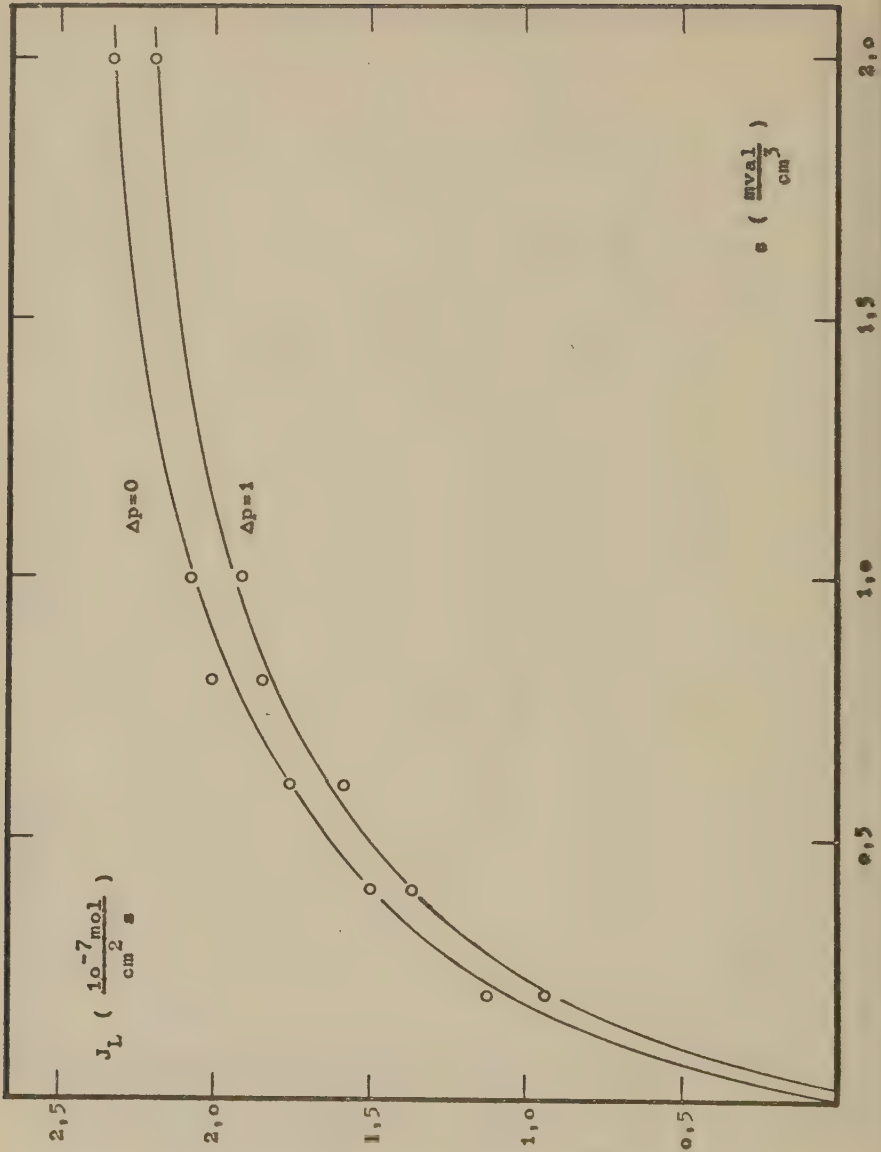


Abb. 52 Wasserstrom als Funktion der Konzentration

System: KOH/KJ Membran: AMFion

Parameter: Druck (atü)

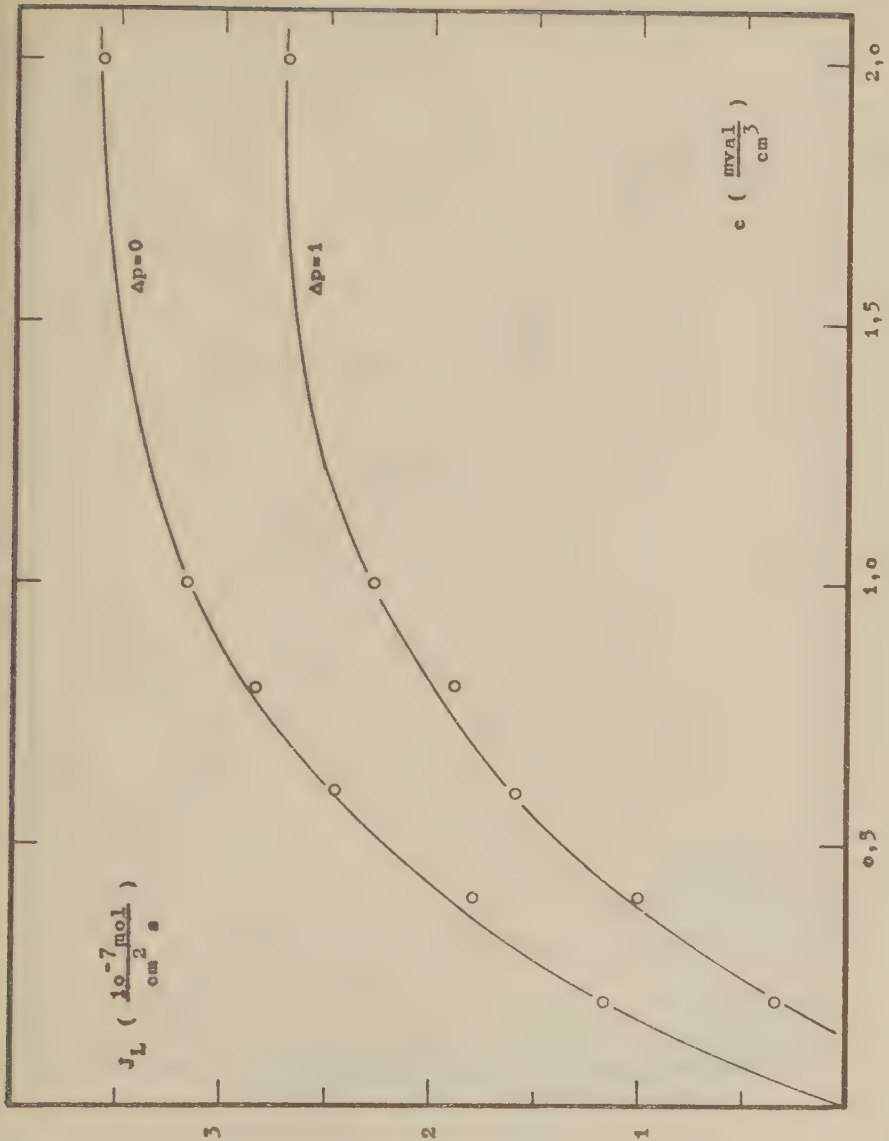


Abb. 53 Wasserstrom als Funktion der Konzentration

System: KOH/KCl Membran: Neptun

Parameter: Druck (atü)

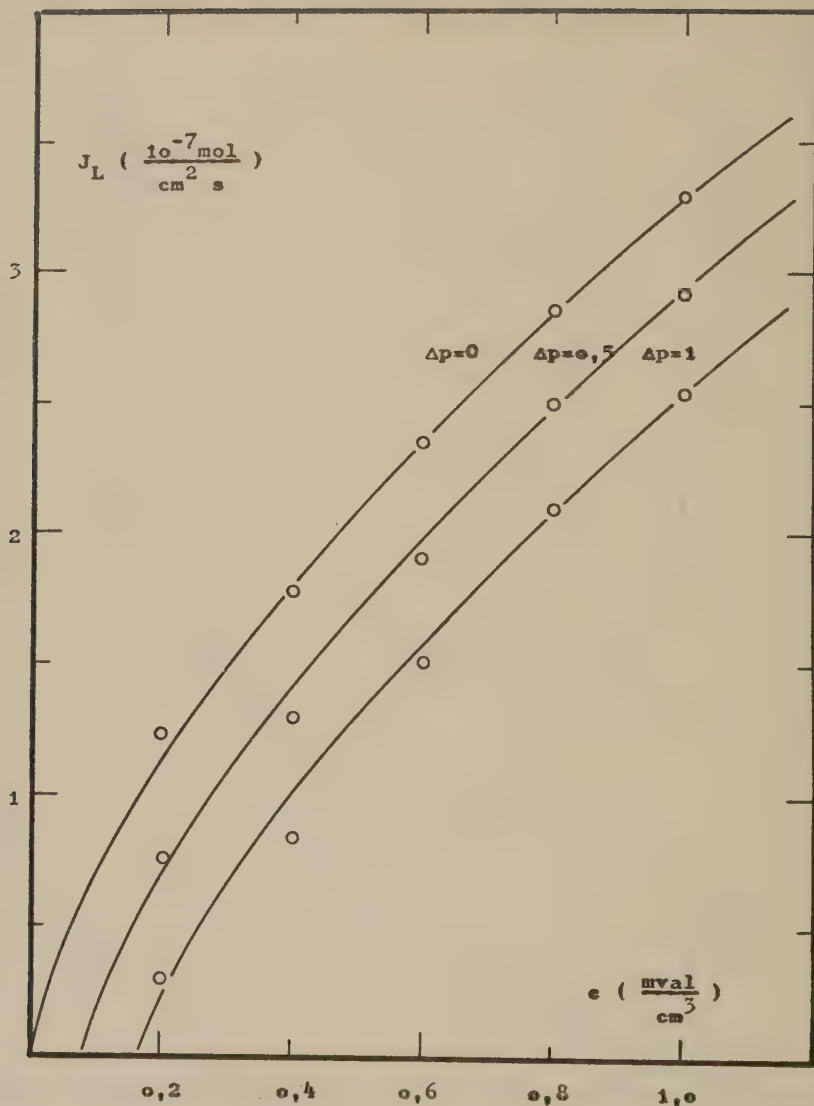


Abb. 54 Wasserstrom als Funktion der Konzentration

System: KOH/KJ Membran: Nepten

Parameter: Druck (atü)

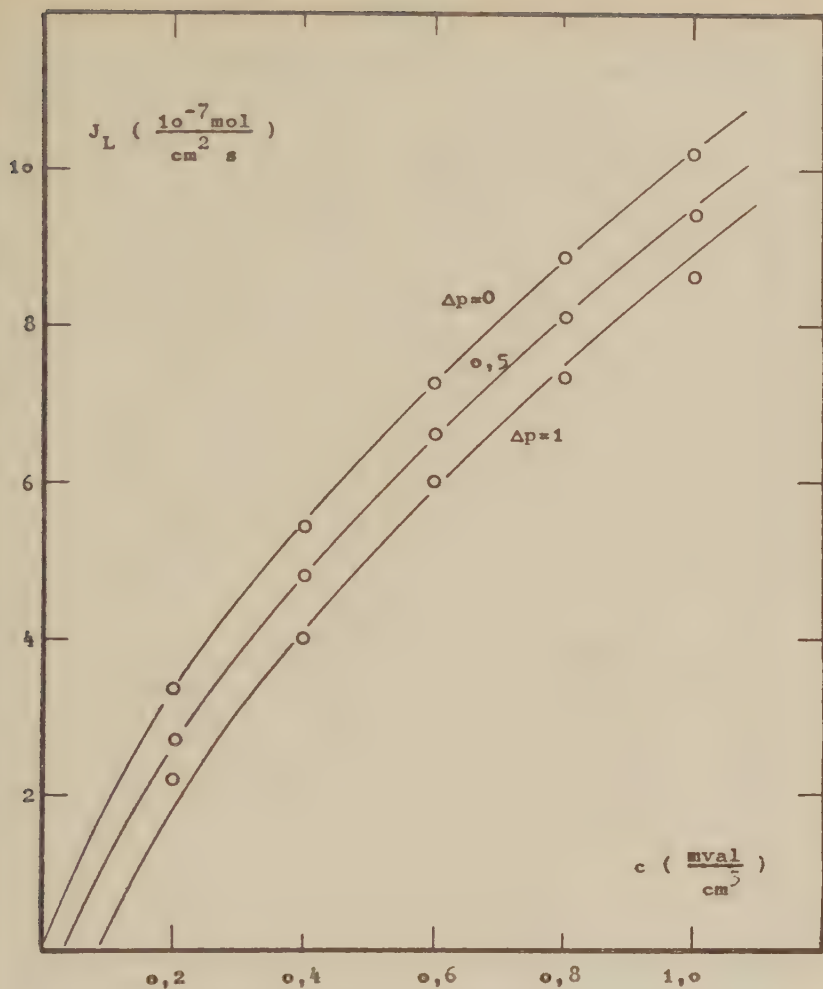


Abb. 55 Wasserstrom als Funktion der Konzentration

System: KOH/KCl Membran: PDF

Parameter: Druck (atü)

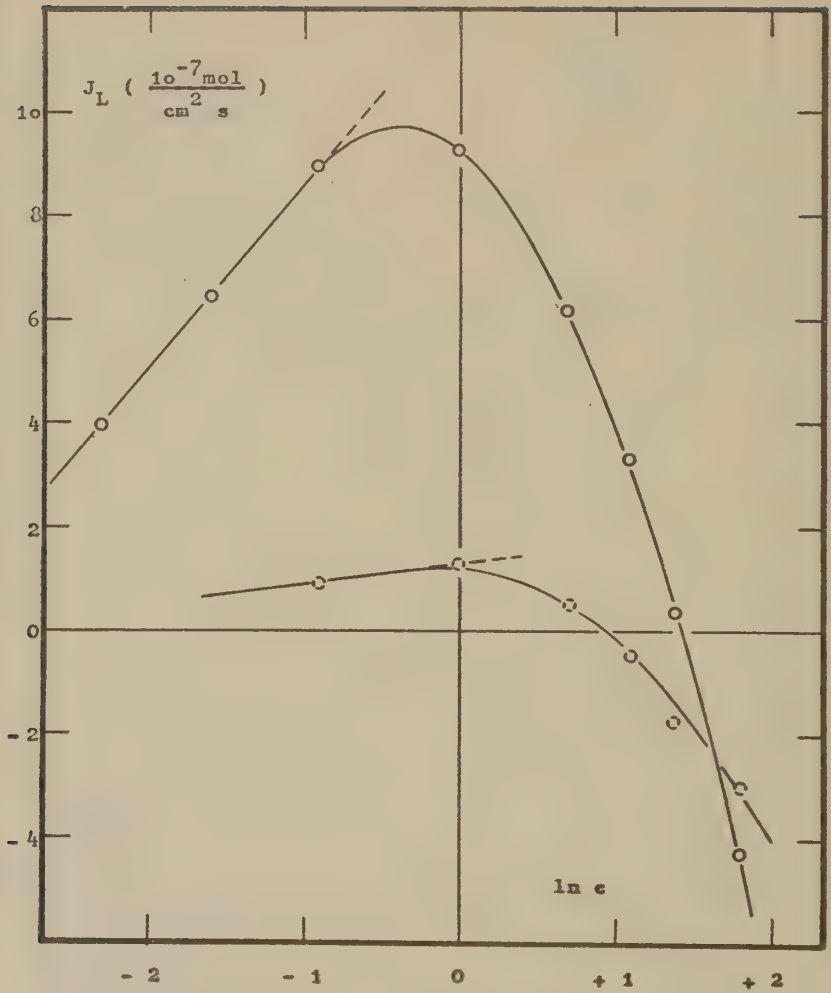


Abb. 56 Wasserstrom als Funktion des Logarithmus
der Konzentration bei $\Delta p = 0$ (atü)
System: HCl/LiCl Membran: PSSF
ohne Rühren bei $\Delta p = 0,25$ (atü)

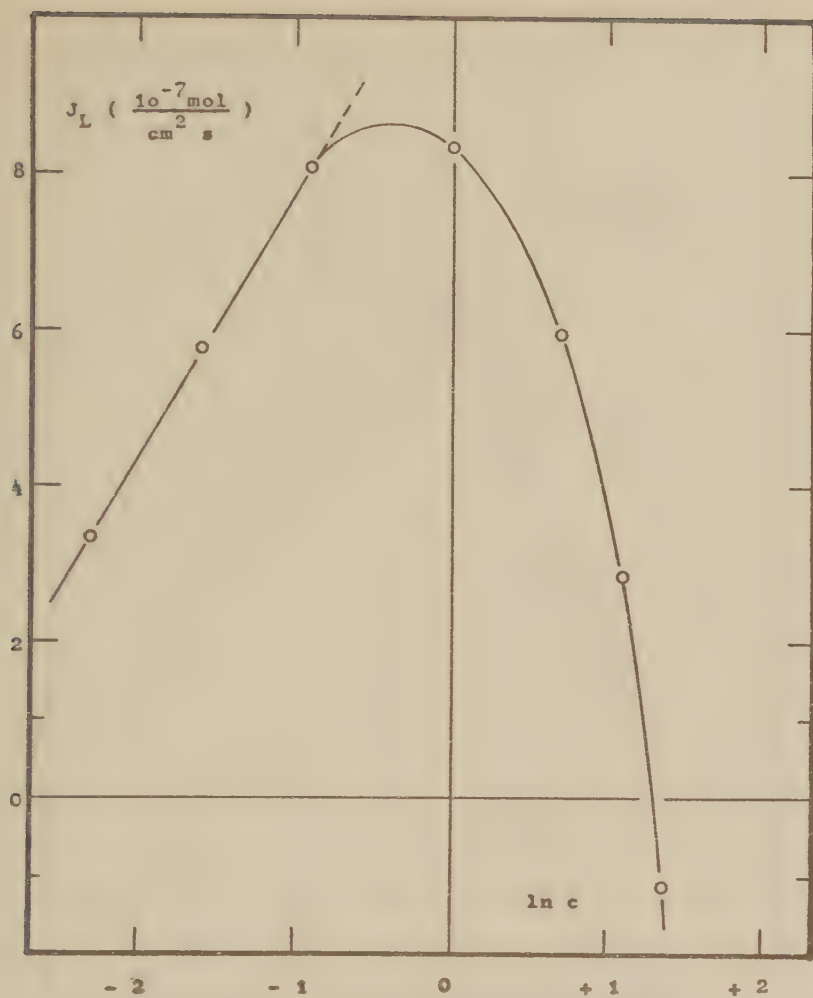


Abb. 57 Wasserstrom als Funktion des Logarithmus
der Konzentration bei $\Delta p = 0$ (atü)
System: HCl/NaCl Membran: PSSF

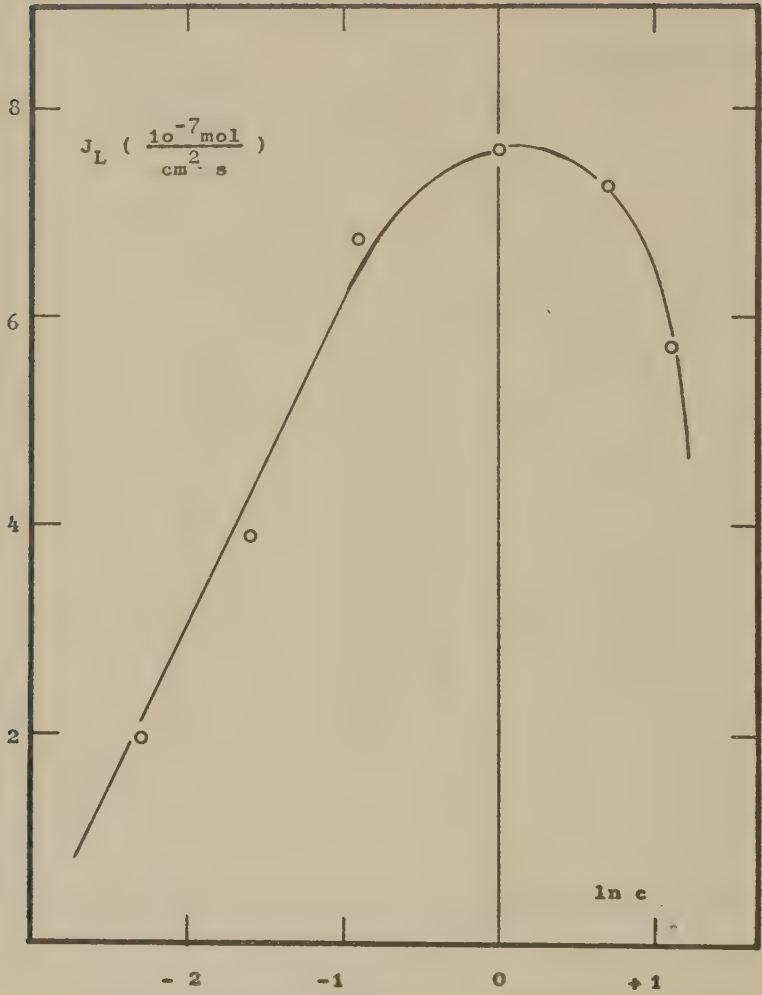


Abb. 58 Wasserstrom als Funktion des Logarithmus
der Konzentration bei $\Delta p = 0$ (atü)
System: HCl/KCl Membran: PSSF

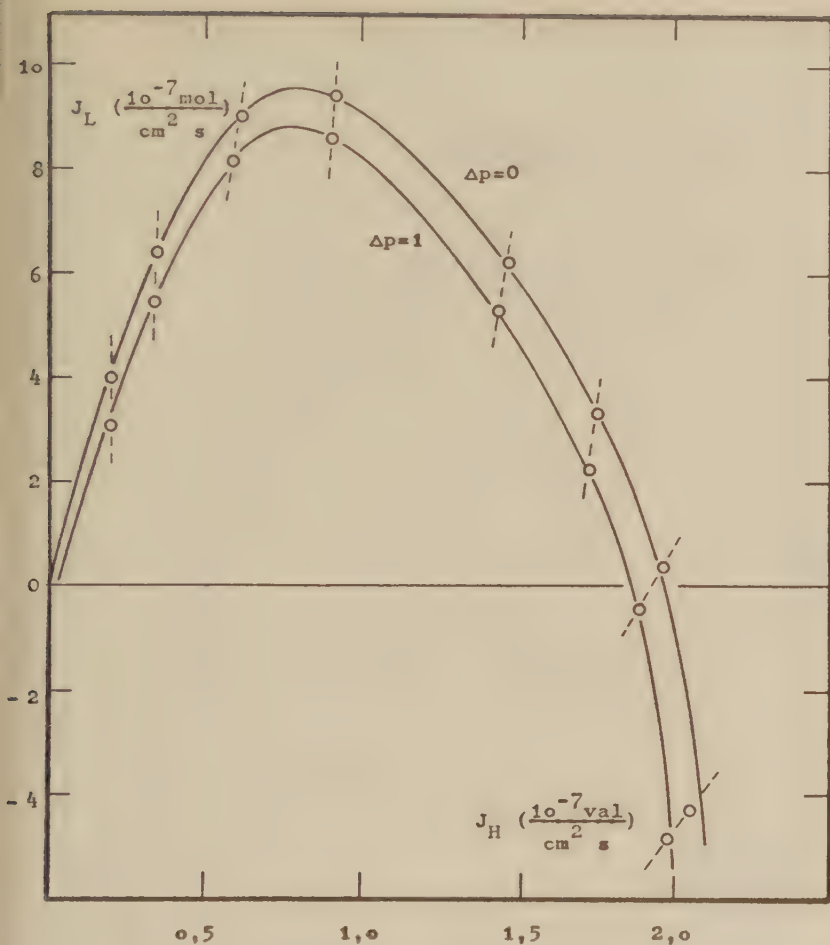


Abb. 59 Wasserstrom als Funktion des Ionenstroms

System: HCl/LiCl Membran: PSSF

Parameter: Konzentration, Druck

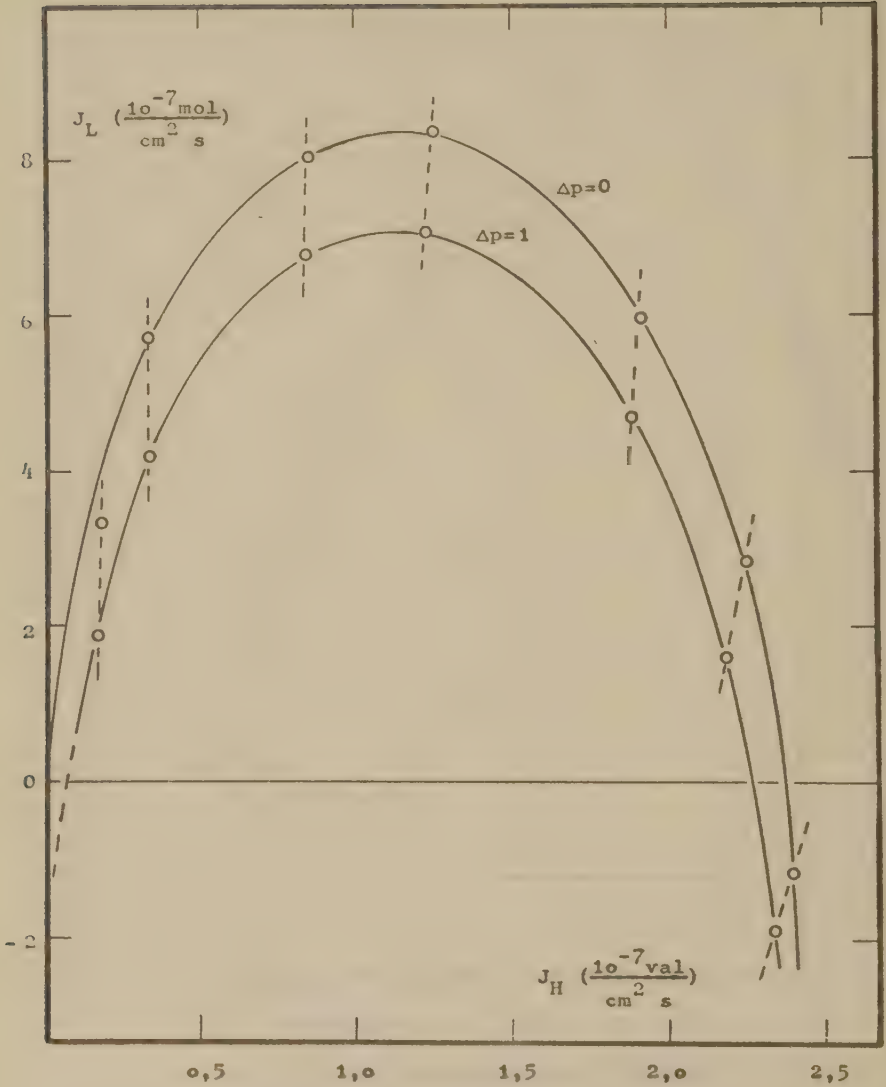


Abb. 60 Wasserstrom als Funktion des Ionenstroms

System: HCl/NaCl Membran: PSSF

Parameter: Konzentration, Druck

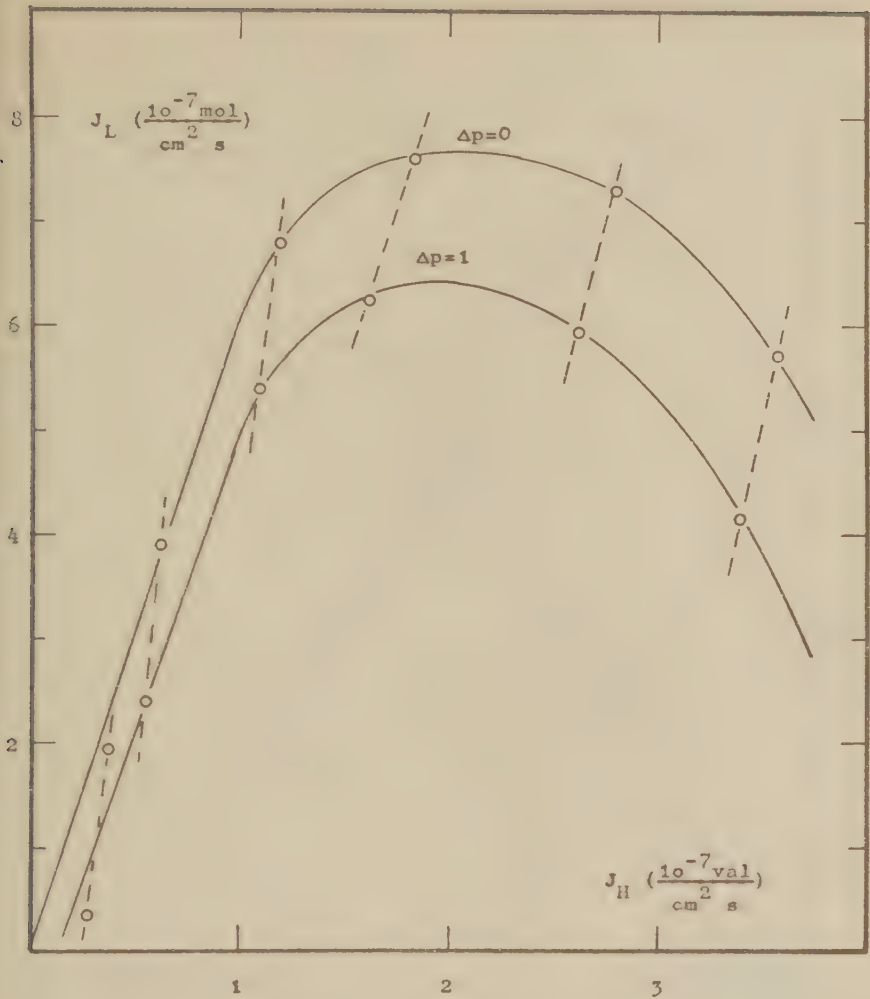


Abb. 61 Wasserstrom als Funktion des Ionenstroms

System: HCl/KCl Membran: PSSF

Parameter: Konzentration, Druck

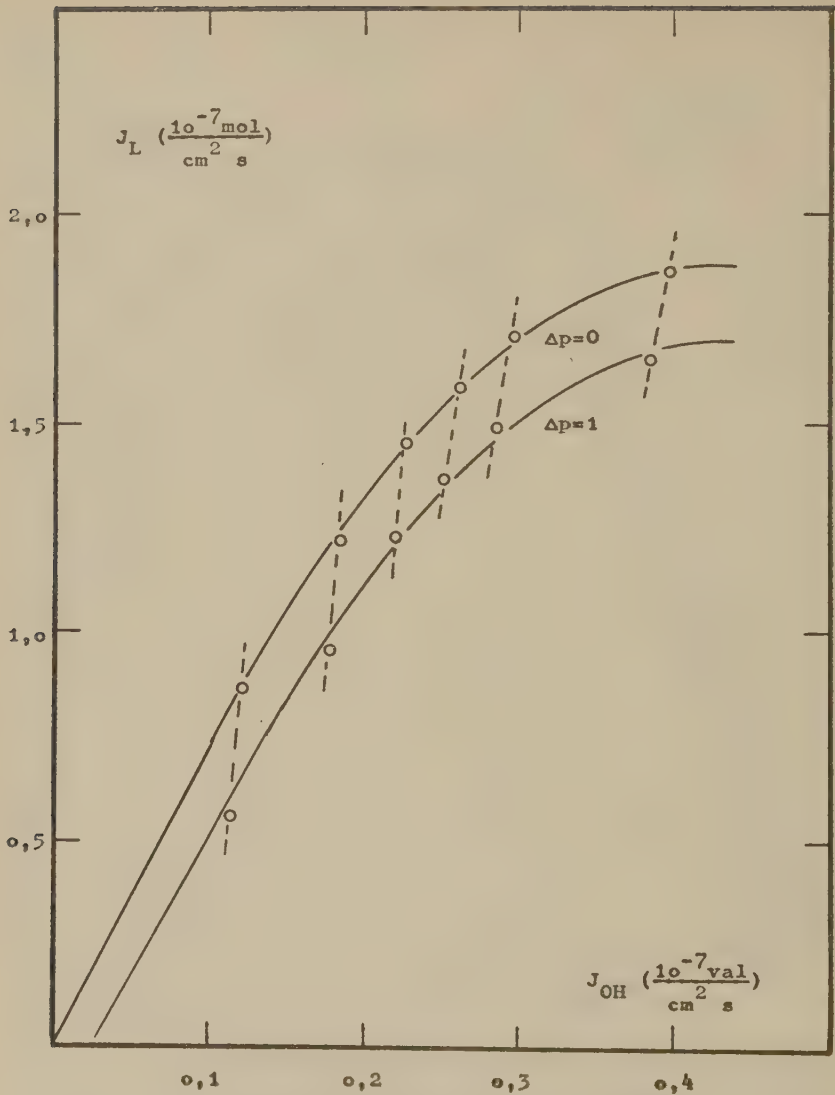


Abb. 62 Wasserstrom als Funktion des Ionenstroms

System: KOH/KCl Membran: AMFion

Parameter: Konzentration, Druck

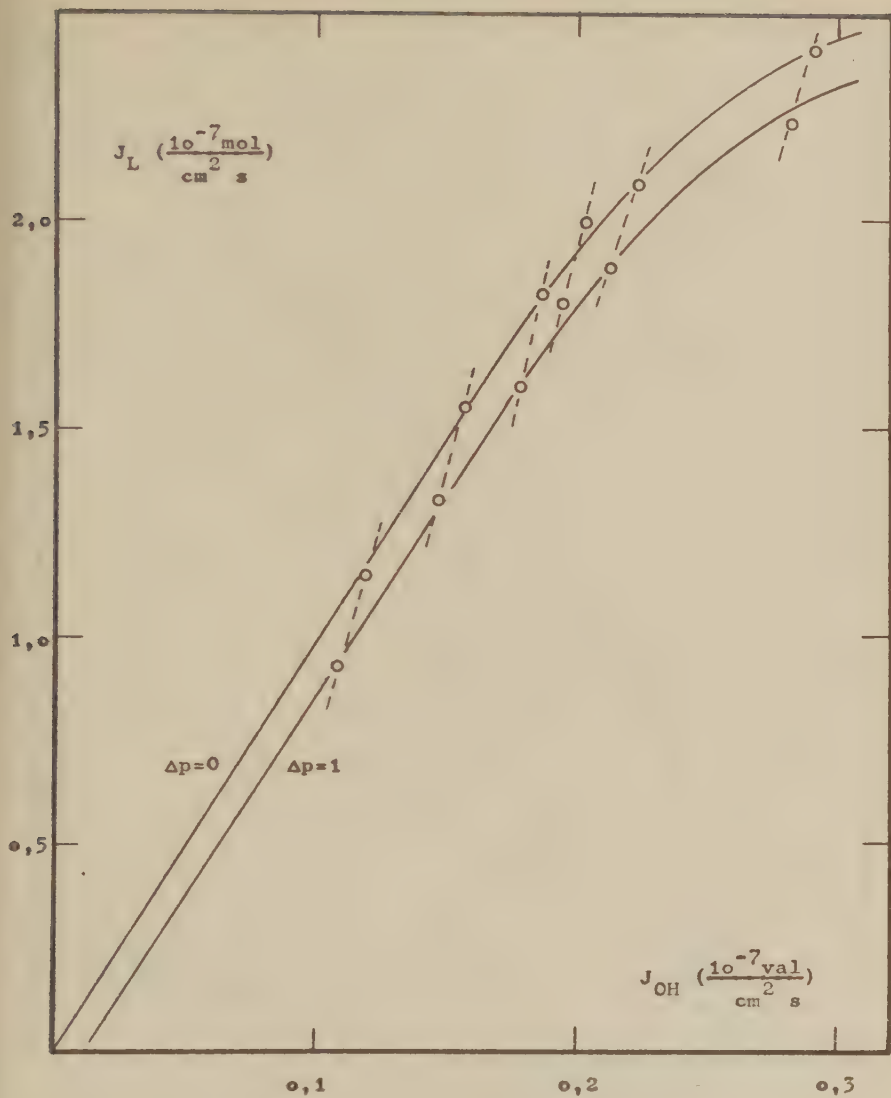


Abb. 63 Wasserstrom als Funktion des Ionenstroms

System: KOH/KJ Membran: AMFion

Parameter: Konzentration, Druck

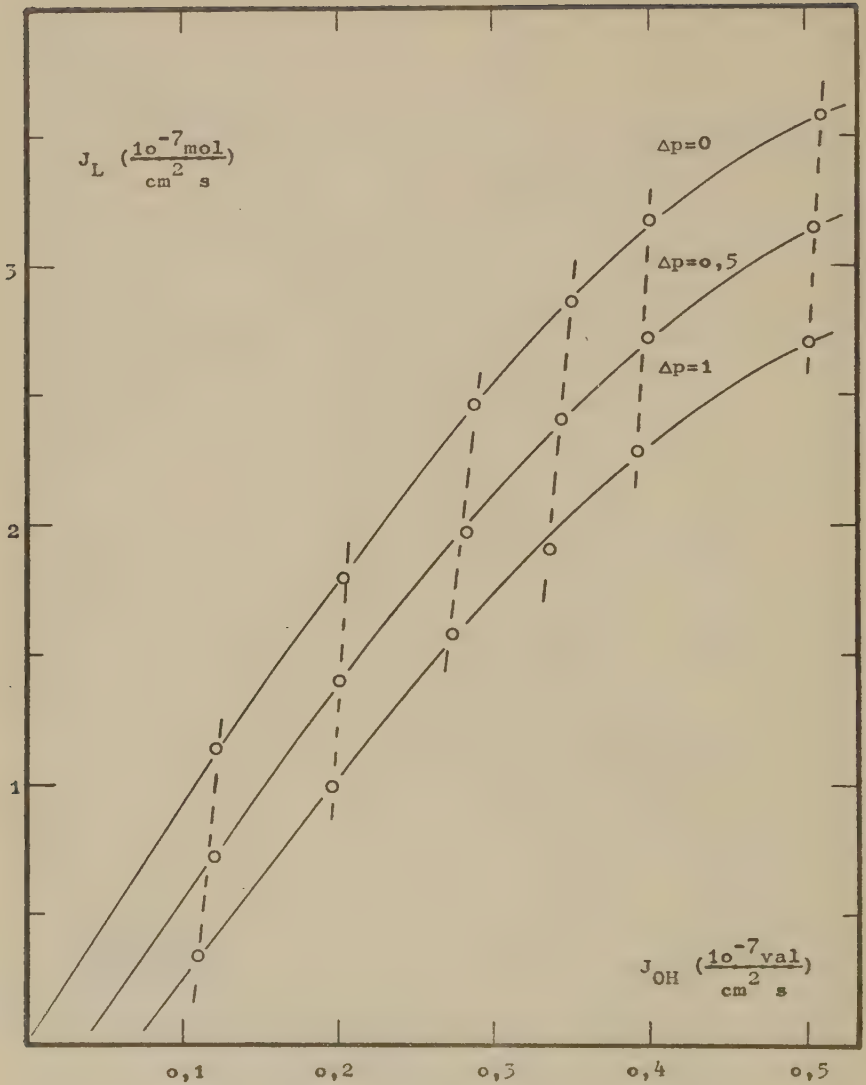


Abb. 64 Wasserstrom als Funktion des Ionenstroms

System: KOH/KCl Membran: Neptun

Parameter: Konzentration, Druck

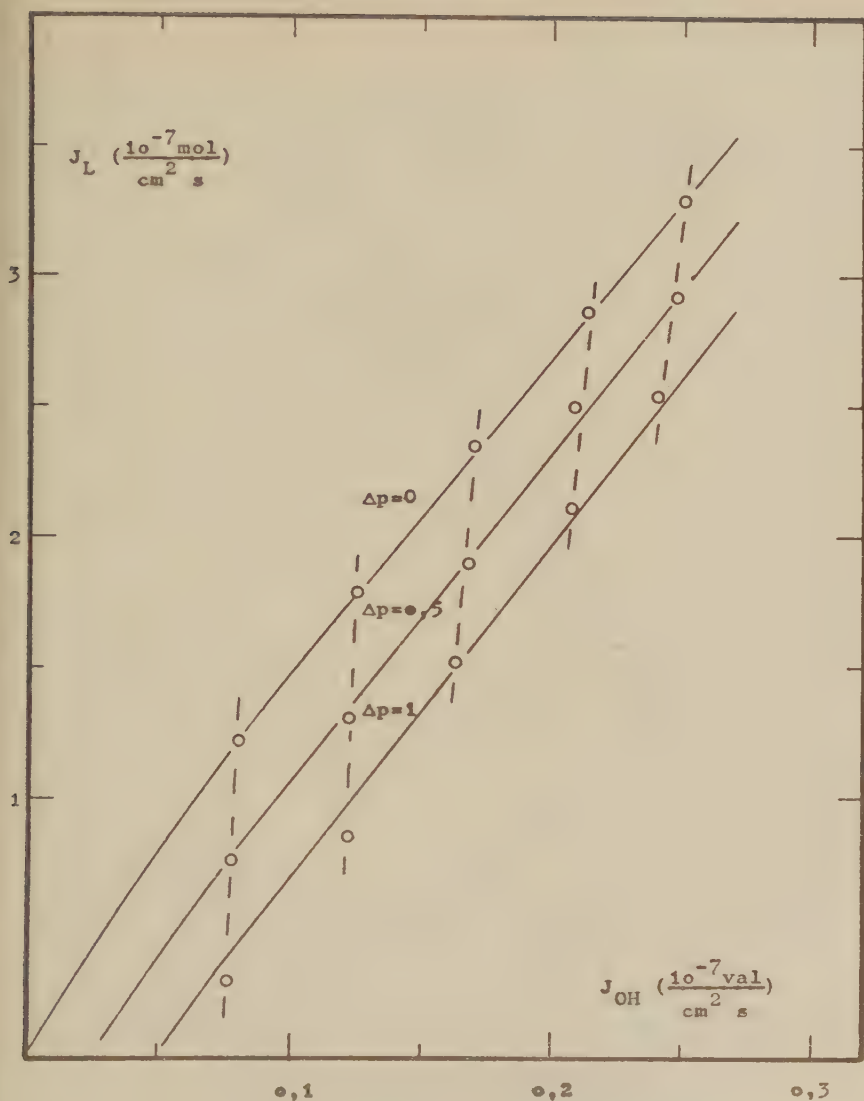


Abb. 65 Wasserstrom als Funktion des Ionenstroms

System: KOH/KJ Membran: Nepton

Parameter: Konzentration, Druck

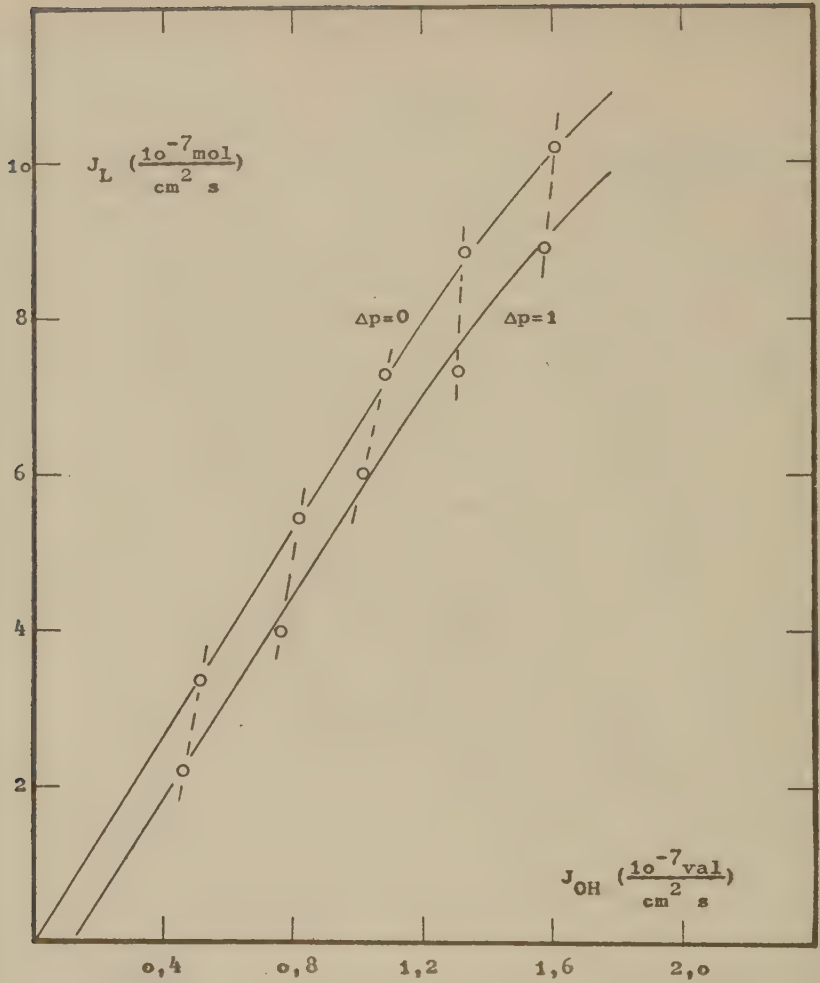


Abb. 66 Wasserstrom als Funktion des Ionenstroms

System: KOH/KCl Membran: PDF

Parameter: Konzentration, Druck

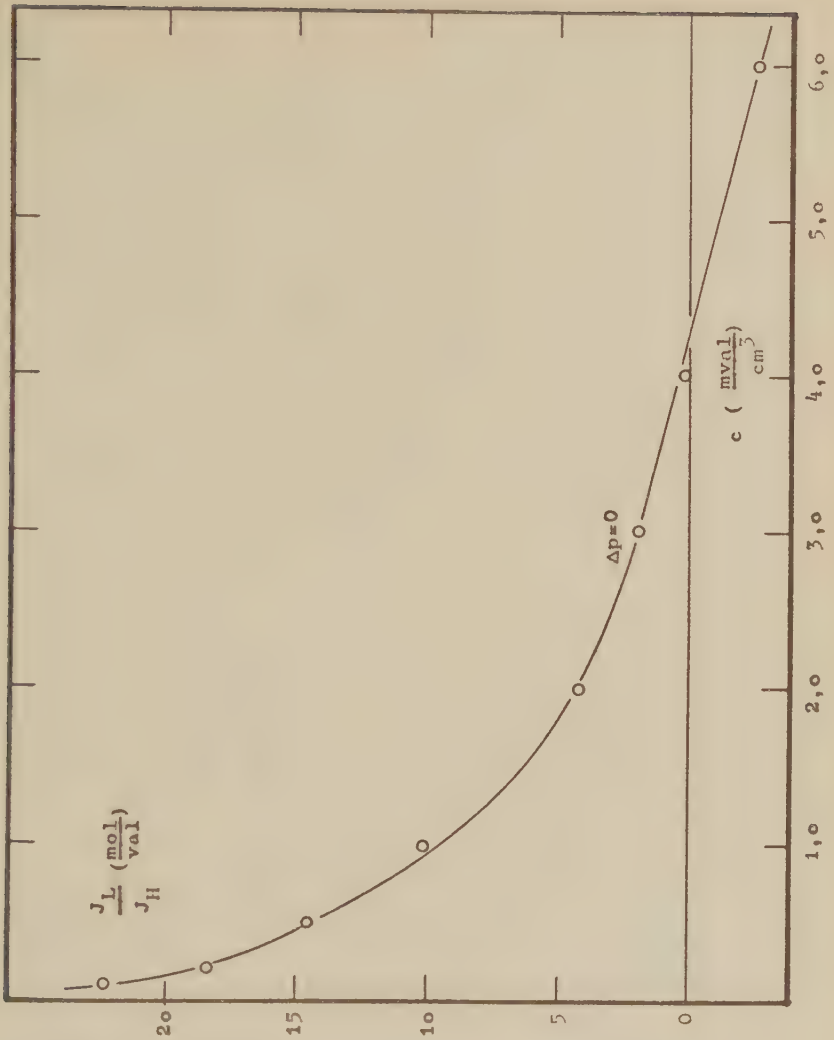


Abb. 67 J_L/J_H als Funktion der Konzentration
System: HCl/LiCl Membran: PSSF
Parameter: Druck (atü)

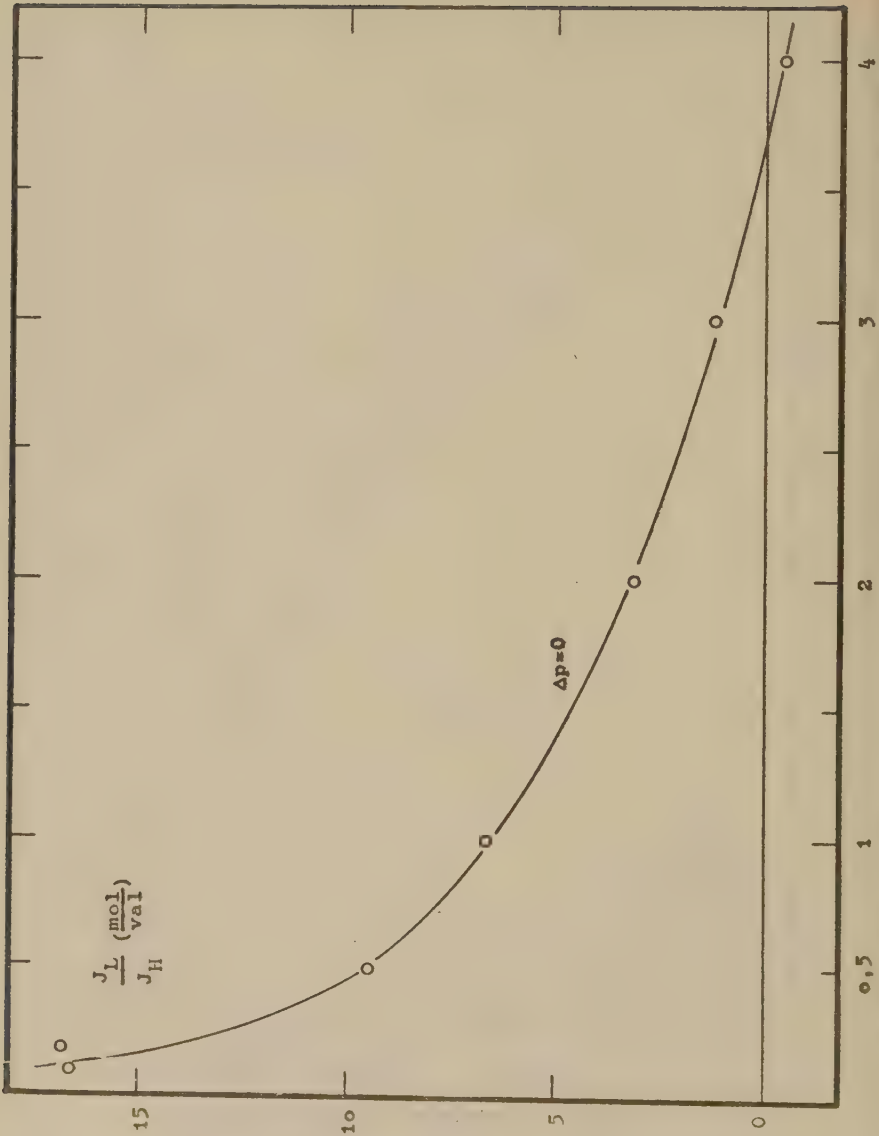


Abb. 68 J_L/J_H als Funktion der Konzentration

System: HCl/NaCl Membran: PSSF

Parameter: Druck (atü)

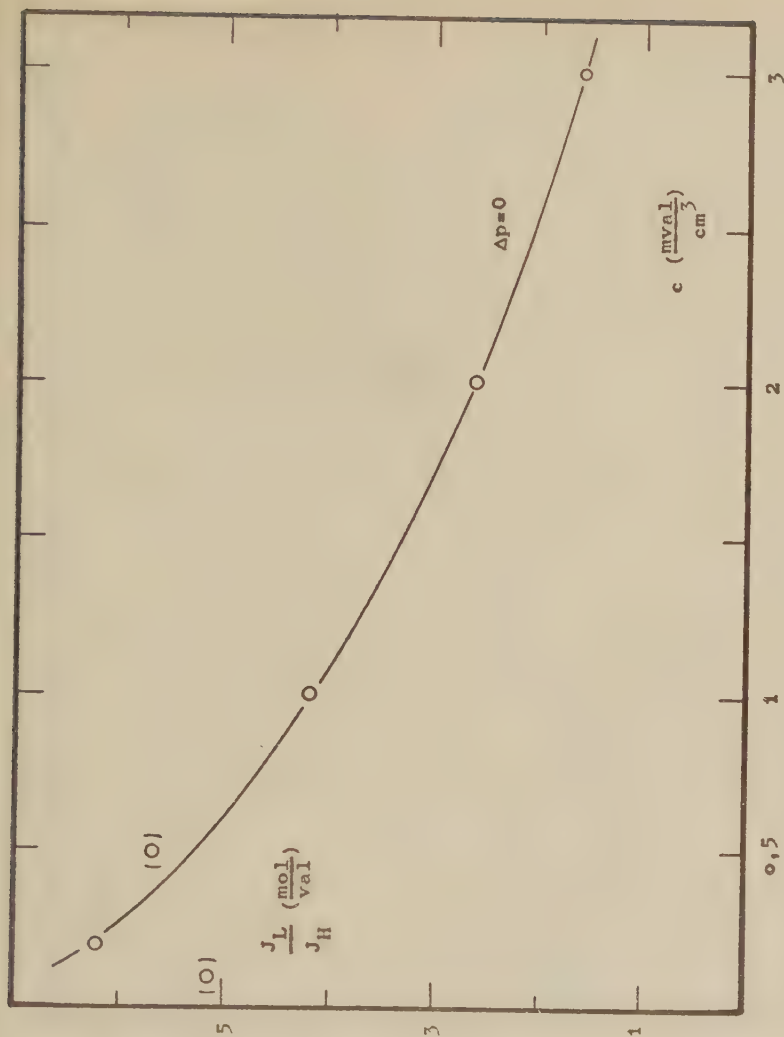


Abb. 69 J_L/J_H als Funktion der Konzentration

System: HCl/KCl Membran: PSSF

Parameter: Druck (atü)

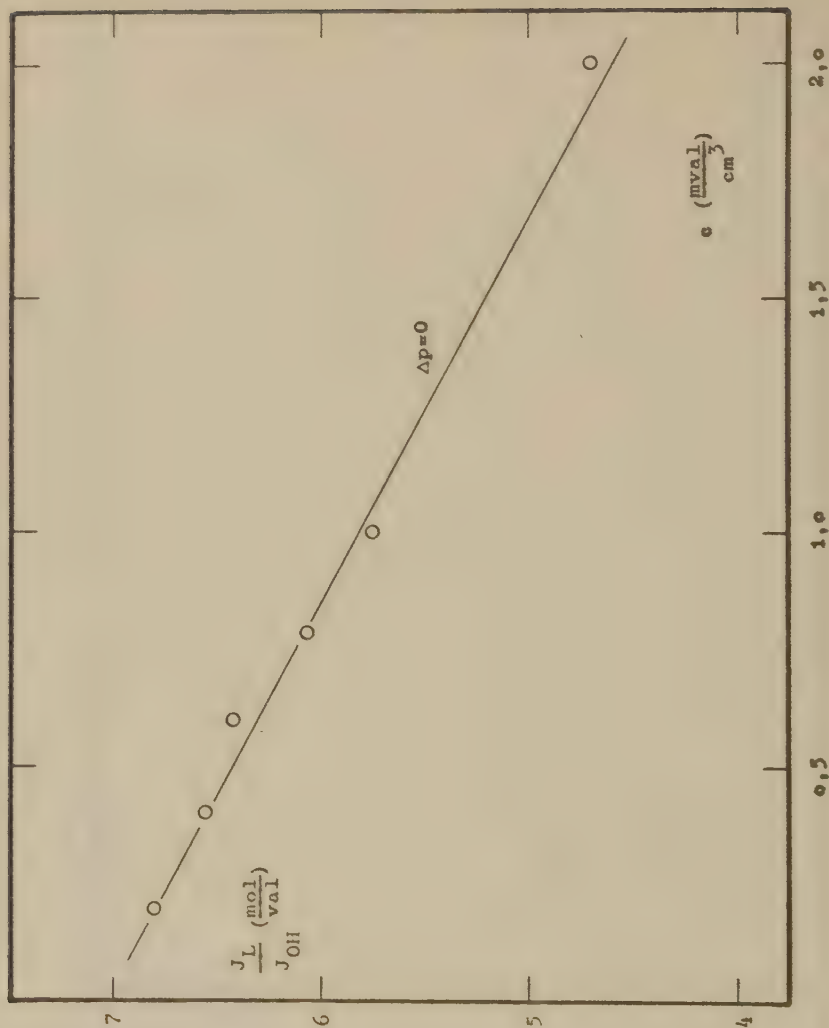


Abb. 70 J_L/J_{OH} als Funktion der Konzentration
 System: KOH/KCl Membran: AMFion
 Parameter: Druck (atü)

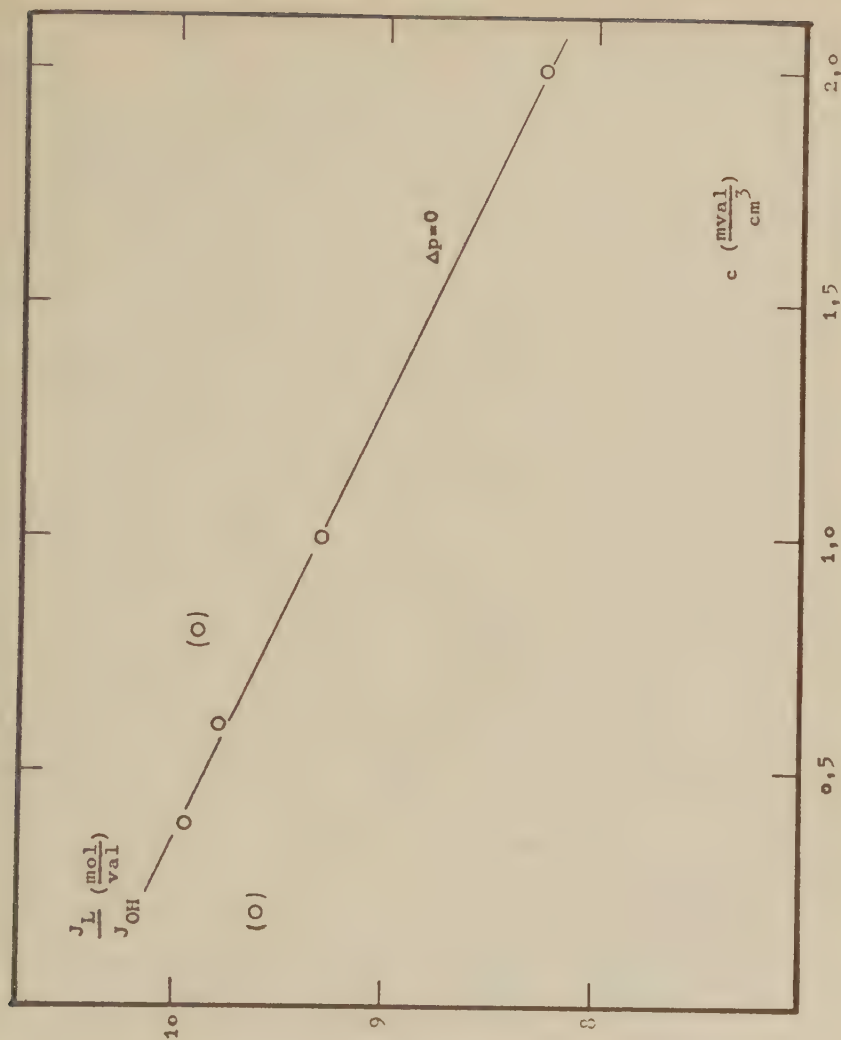


Abb. 71 J_L/J_{OH} als Funktion der Konzentration

System: KOH/KJ Membran: AMFion

Parameter: Druck (atü)

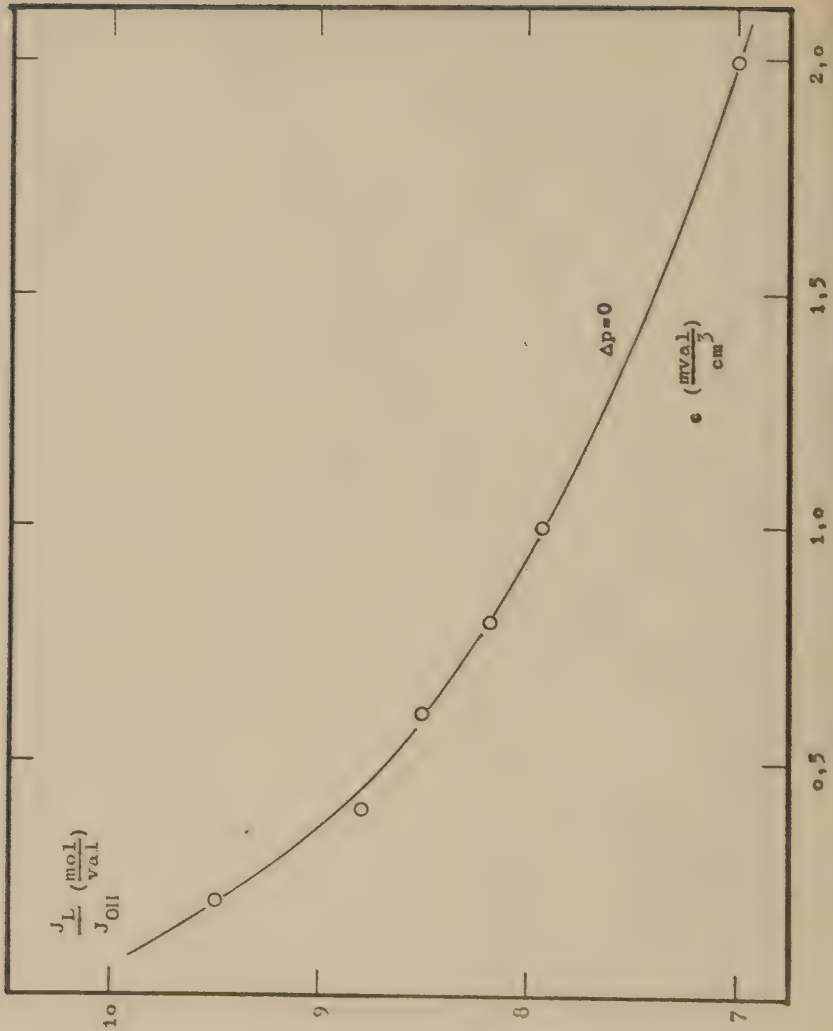


Abb. 72 J_L/J_{OH} als Funktion der Konzentration

System: KOH/KCl Membran: Neptun

Parameter: Druck (atü)

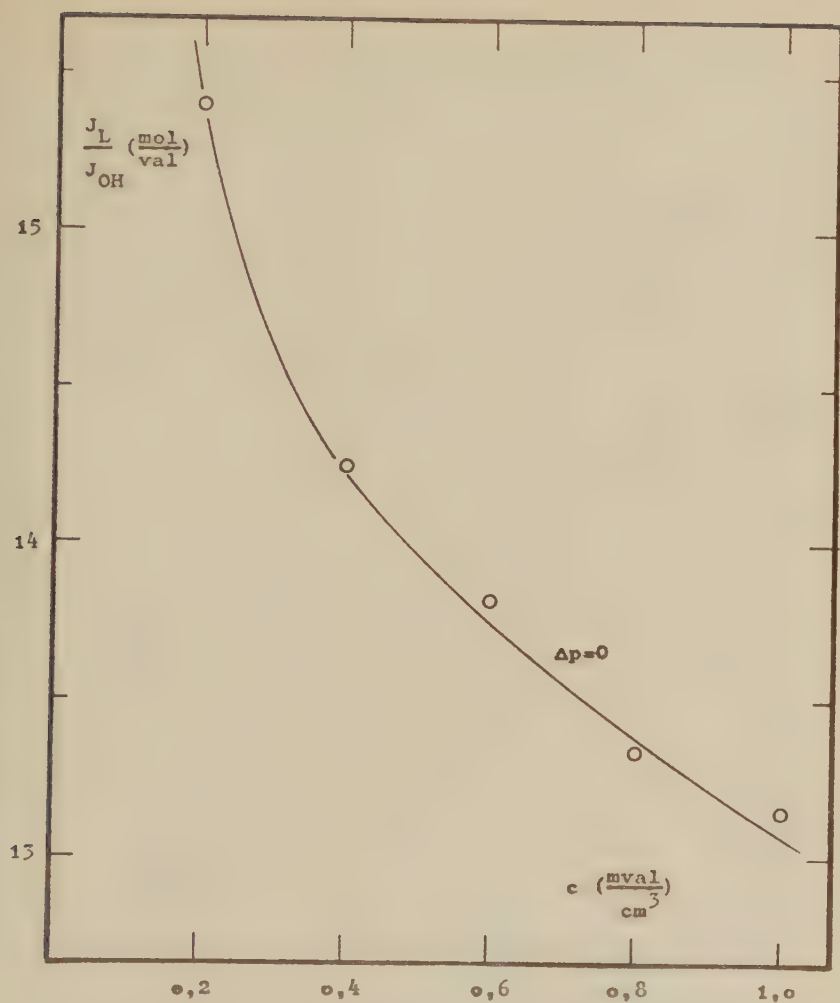


Abb. 73 J_L/J_{OH} als Funktion der Konzentration

System: KOH/KJ Membran: Neptun

Parameter: Druck

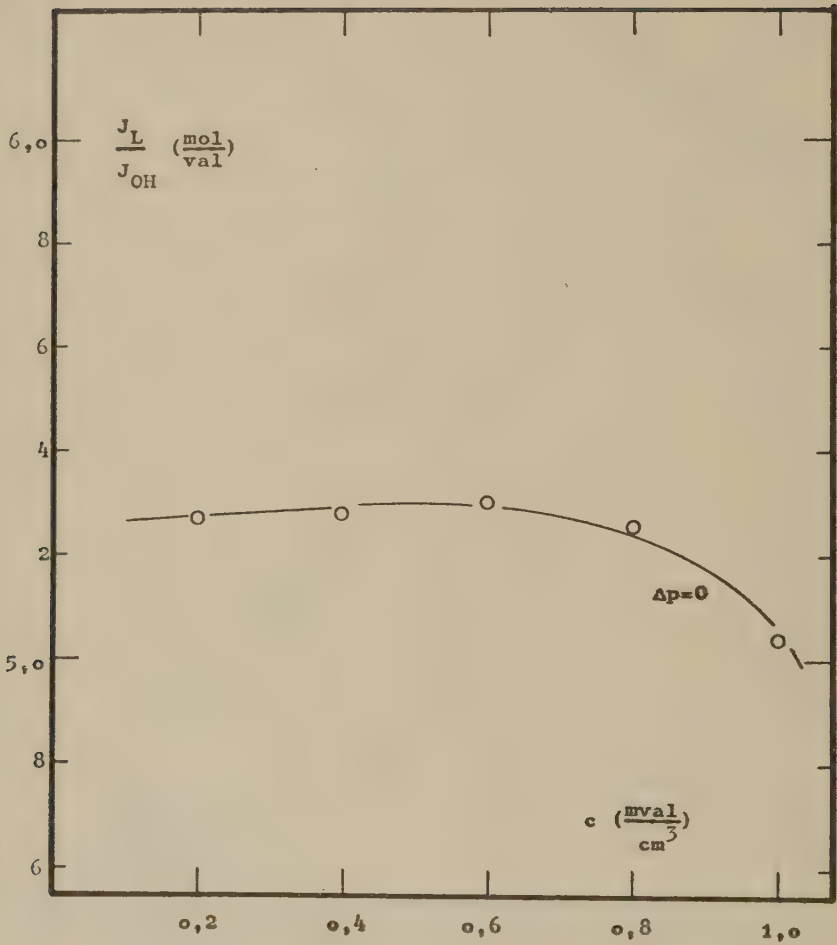


Abb. 74 J_L/J_{OH} als Funktion der Konzentration

System: KOH/KCl Membran: PDF

Parameter: Druck (atü)

6.2 Die Mischformosmose

Bisher haben wir uns nur mit der binären isotonen Osmose beschäftigt und uns nach dem Ionen- bzw. Lösungsmitteltransport gefragt, der auftritt, wenn auf beiden Seiten der Membran reine Lösungen von zwei einwertigen Elektrolyten vorliegen.

Gehen wir aber mit unseren Überlegungen etwas weiter, so stellt sich die Frage, welche Transporterscheinungen zu erwarten sind, wenn wir auf der einen Seite der osmotischen Zelle eine der beiden Elektrolytlösungen durch eine genau definierte Mischung beider Lösungen ersetzen.

Betrachten wir dazu das System $\text{HCl}/\text{HCl}+\text{LiCl}$, auf das wir uns im folgenden beschränken wollen. Das Mischungsverhältnis der beiden Elektrolytlösungen ist dabei durch die Angabe des Molbruches $\gamma_{\text{LiCl}} = c_{\text{LiCl}}/(c_{\text{LiCl}}+c_{\text{HCl}})$ genau definiert.

Zu bemerken wäre noch, daß auch bei diesen Versuchen, wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben, die Isotonie aufrechterhalten wurde.

Die beiden Grenzfälle $\gamma_{\text{LiCl}} = 0$ und $\gamma_{\text{LiCl}} = 1$ brauchen wir nicht weiter zu diskutieren, da im ersten Fall sicherlich weder ein Ionenstrom noch ein Wassertransport auftreten wird.

Im zweiten Fall $\gamma_{\text{LiCl}} = 1$ liegt wieder die binäre Osmose vor, die wir schon ausführlich bei den verschiedenen Systemen behandelt und in unseren Experimenten zur Genüge kennengelernt haben.

Um die dazwischenliegenden Fälle zu realisieren, wurden zwei wäßrige Lösungen von Lithiumchlorid und Salzsäure gleicher Normalität miteinander gemischt. Diese in der rechten Zell-

hälfte befindlichen Mischungen variierten von $\gamma_{\text{LiCl}} = 0,2$, $0,4$, $0,6$, $0,8$ bis $1,0$. Die zu diesen Lösungen isotonen Salzsäurelösungen wurden in die linke Zellkammer gefüllt. Daraufhin wurden die dann durch die Membran fließenden Partikelströme gemessen.

Das Ziel folgender Versuche war es vor allem, zu untersuchen, wie sich Wasser- und Ionenstrom als Funktion des Molenbruchs der Mischphase verhalten.

6.2.1 Die Permeation

Um die Werte für Ionen- und Volumenfluß bei einem Außendruck von $\Delta p = 0$ (atü) zu erhalten, mußten, wie auch bei allen vorhergegangenen Experimenten, zunächst die Größen in Abhängigkeit von der außen angelegten Druckdifferenz ermittelt werden.

Die Zeit der Messung für den Wasserstrom betrug wieder 30 Minuten. Die Drucke wurden von $0,25$, $0,50$, $0,75$ bis $1,0$ (atü) variiert.

Da uns für die Berechnung der zur jeweiligen Mischform isotonen Lösung nicht für sämtliche Konzentrationsbereiche Daten zur Verfügung standen (s. Kap. 5.3.2), beschränkten wir uns auf die Konzentrationen (bezogen auf die Mischphase) $0,1$ n, $1,0$ n, $3,0$ n, $4,0$ n und $6,0$ n. In jedem dieser fünf Konzentrationsbereiche wurde der Molenbruch der Mischphase von $\gamma_{\text{LiCl}} = 0,2$ bis $\gamma_{\text{LiCl}} = 1,0$ stufenweise variiert (Tab.24-28).

Die Abbildungen 75 bis 79 zeigen in guter Übereinstimmung mit der Beziehung (6.11), daß auch bei dieser Versuchsreihe der

Wasserstrom eine lineare Funktion des Druckes ist. Außerdem erkennen wir, daß erwartungsgemäß mit steigendem bzw. sinkendem Molenbruch der Wasserstrom wächst bzw. fällt.

Auf die Berechnung des mittleren Reibungskoeffizienten des Wassers $\bar{R}_L$ bzw. der mittleren hydrodynamischen Permeabilität $\bar{D}_H$ wurde in diesem Abschnitt verzichtet.

Die Werte für die Konzentration der Mischphase sind aus der ersten Spalte von Tabelle 24 bis 28 zu entnehmen. Die Werte für den Molenbruch der Mischphase (bezogen auf Lithiumchlorid) und die Daten für den angelegten Druck sowie für den Wasserstrom sind in den folgenden Spalten der Tabellen zu finden.

6.2.2 Der Ionenstrom

Nachdem wir zunächst die Meßdaten für den Wasserstrom bestimmt hatten, mußten wir nun noch die Daten für den Ionenstrom ermitteln.

Dies geschah wie bereits erwähnt durch titrimetrische Bestimmung der jeweiligen Ionensorte, in unserem Fall der H^+ -Ionen. Die Zeit für die Messung des Ionenstroms betrug wie bei allen derartigen Messungen 45 Minuten.

In den Abbildungen 80 bis 84 ist der Ionenstrom als Funktion des Druckes grafisch aufgetragen. Der Molenbruch der Mischphase wurde wieder von $\gamma_{LiCl} = 0,2$ bis 1,0 und der angelegte Auswendruck von 0,25 bis 1,0 (atü) variiert. Die Konstanz des Ionenstroms speziell bei kleinen Außenkonzentrationen ist aus oben erwähnten Abbildungen gut zu ersehen.

Obwohl wir diese Erkenntnis auch aus Gl. (6.19) hätten gewinnen können, haben wir wiederum die Werte für $\Delta p = 0$ (atü) durch lineare Extrapolation ermittelt.

In den Tabellen 24 bis 28 findet man in Spalte 1 die entsprechende Konzentration der Mischphase, in Spalte 2 den Molenbruch (bezogen auf Lithiumchlorid), in Spalte 3 den angelegten Druck und schließlich in der fünften und sechsten Spalte den Ionenstrom sowie das Verhältnis von Wasser- zu Ionenstrom.

Tabelle 24

Die Mischformosmose

System: HCl/HCl+LiCl

Membran: PSSF

c	γ_{LiCl}	p	J_L	J_H	J_L/J_H
$\frac{n_{\text{val}}}{\text{cm}^3}$		atü	$\frac{10^{-7} \text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	$\frac{10^{-7} \text{val}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{val}}$
0,1	0,2	0,00	0,37	0,048	7,71
		0,25	0,15	0,050	3,00
		0,50	0,00	0,046	0,00
		0,75	- 0,17	0,050	- 3,40
		1,00	- 0,40	0,045	- 8,89
	0,4	0,00	1,04	0,068	15,29
		0,25	0,87	0,070	12,43
		0,50	0,85	0,066	12,88
		0,75	0,75	0,070	10,71
		1,00	0,54	0,062	8,71
	0,6	0,00	1,83	0,110	16,64
		0,25	1,64	0,110	14,91
		0,50	1,56	0,106	14,72
		0,75	1,43	0,112	12,77
		1,00	1,18	0,108	10,93
	0,8	0,00	2,82	0,155	18,19
		0,25	2,47	0,157	15,73
		0,50	2,40	0,152	15,78
		0,75	2,24	0,151	14,83
		1,00	2,30	0,154	14,94
	1,0	0,00	3,93	0,198	19,85
		0,25	3,75	0,195	19,23
		0,50	3,70	0,195	18,97
		0,75	3,51	0,196	17,91
		1,00	3,32	0,190	17,47

Tabelle 25

Die Mischformosmose

System: HCl/HCl+LiCl

Membran: PSSF

c $\frac{mval}{cm^3}$	γ_{LiCl}	p atü	J_L $\frac{10^{-7} mol}{cm^2 s}$	J_H $\frac{10^{-7} val}{cm^2 s}$	J_L/J_H $\frac{mol}{val}$
1,0	0,2	0,00	1,43	0,120	11,92
		0,25	1,25	0,110	11,36
		0,50	1,10	0,120	9,17
		0,75	0,90	0,110	8,18
		1,00	0,78	0,120	6,50
	0,4	0,00	2,90	0,230	12,61
		0,25	2,70	0,23	11,74
		0,50	2,60	0,230	11,30
		0,75	2,43	0,235	10,34
		1,00	2,22	0,220	10,09
	0,6	0,00	4,90	0,420	11,67
		0,25	4,70	0,420	11,19
		0,50	4,54	0,410	11,07
		0,75	4,38	0,410	10,69
		1,00	4,22	0,415	10,17
	0,8	0,00	7,28	0,620	11,74
		0,25	6,95	0,620	11,21
		0,50	6,88	0,615	11,19
		0,75	6,64	0,600	11,07
		1,00	6,47	0,600	10,78
	1,0	0,00	10,30	0,890	11,57
		0,25	10,05	0,885	11,36
		0,50	9,64	0,875	11,02
		0,75	9,42	0,870	10,83
		1,00	9,20	0,855	10,76

Tabelle 26

Die Mischformosmose

System: HCl/HCl+LiCl

Membran: PSSF

c $\frac{mval}{cm^3}$	γ_{LiCl}	P atü	J_L $\frac{10^{-7} mol}{cm^2 s}$	J_H $\frac{10^{-7} val}{cm^2 s}$	J_L/J_H $\frac{mol}{val}$
3,0	0,2	0,00	0,32	0,190	1,684
		0,25	0,18	0,190	0,947
		0,50	0,00	0,170	0,000
		0,75	- 0,10	0,185	- 0,541
		1,00	- 0,26	0,175	- 1,486
	0,4	0,00	0,80	0,440	1,818
		0,25	0,65	0,435	1,494
		0,50	0,49	0,440	1,114
		0,75	0,35	0,425	0,824
		1,00	0,21	0,430	0,488
	0,6	0,00	1,54	0,780	1,974
		0,25	1,37	0,765	1,791
		0,50	1,22	0,745	1,638
		0,75	1,08	0,730	1,479
		1,00	0,90	0,730	1,233
	0,8	0,00	2,39	1,160	2,062
		0,25	2,27	1,130	2,009
		0,50	2,15	1,125	1,911
		0,75	2,00	1,090	1,835
		1,00	1,92	1,065	1,803
	1,0	0,00	3,28	1,740	1,885
		0,25	3,12	1,715	1,819
		0,50	3,00	1,690	1,775
		0,75	2,72	1,650	1,648
		1,00	2,69	1,645	1,635

Tabelle 27

Die Mischformosmose

System: HCl/HCl+LiCl

Membran: PSSF

c	γ_{LiCl}	p	$\frac{J_L}{10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}}$	$\frac{J_H}{10^{-7} \frac{\text{val}}{\text{cm}^2 \text{ s}}}$	$\frac{J_L/J_H}{\frac{\text{mol}}{\text{val}}}$
$\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$		atü			
4,0	0,2	0,00	0,02	0,270	0,074
		0,25	- 0,15	0,250	- 0,600
		0,50	- 0,35	0,250	- 1,400
		0,75	- 0,50	0,245	- 2,040
		1,00	- 0,70	0,215	- 3,256
	0,4	0,00	0,11	0,580	0,190
		0,25	- 0,06	0,550	- 0,109
		0,50	- 0,26	0,545	- 0,477
		0,75	- 0,42	0,510	- 0,824
		1,00	- 0,61	0,495	- 1,232
	0,6	0,00	0,19	0,970	0,196
		0,25	0,04	0,955	0,042
		0,50	- 0,19	0,925	- 0,205
		0,75	- 0,36	0,910	- 0,396
		1,00	- 0,55	0,900	- 0,611
	0,8	0,00	0,30	1,360	0,221
		0,25	0,14	1,335	0,105
		0,50	0,00	1,320	0,000
		0,75	- 0,18	1,285	- 0,140
		1,00	- 0,31	1,270	- 0,244
	1,0	0,00	0,52	1,915	0,272
		0,25	0,36	1,890	0,190
		0,50	0,22	1,760	0,125
		0,75	0,04	1,720	0,023
		1,00	- 0,07	1,710	- 0,041

Tabelle 28

Die Mischformosmose

System: HCl/HCl+LiCl

Membran: PSSF

c $\frac{n_{val}}{cm^3}$	γ_{LiCl}	p atü	J_L $\frac{10^{-7} mol}{cm^2 s}$	J_H $\frac{10^{-7} val}{cm^2 s}$	J_L/J_H $\frac{mol}{val}$
6,0	0,2	0,00	- 0,20	0,300	- 0,667
		0,25	- 0,32	0,290	- 1,103
		0,50	- 0,42	0,275	- 1,527
		0,75	- 0,58	0,260	- 2,231
		1,00	- 0,70	0,250	- 2,800
	0,4	0,00	- 0,78	0,645	- 1,209
		0,25	- 0,96	0,630	- 1,524
		0,50	- 1,06	0,605	- 1,752
		0,75	- 1,21	0,605	- 2,000
		1,00	- 1,40	0,580	- 2,414
	0,6	0,00	- 1,60	0,990	- 1,616
		0,25	- 1,77	0,980	- 1,806
		0,50	- 1,96	0,940	- 2,085
		0,75	- 2,09	0,925	- 2,259
		1,00	- 2,27	0,915	- 2,481
	0,8	0,00	- 2,29	1,600	- 1,432
		0,25	- 2,50	1,580	- 1,582
		0,50	- 2,77	1,560	- 1,776
		0,75	- 2,98	1,550	- 1,923
		1,00	- 3,20	1,515	- 2,112
	1,0	0,00	- 3,18	2,060	- 1,544
		0,25	- 3,40	2,030	- 1,675
		0,50	- 3,63	1,995	- 1,820
		0,75	- 3,88	1,985	- 1,955
		1,00	- 4,08	1,935	- 2,109

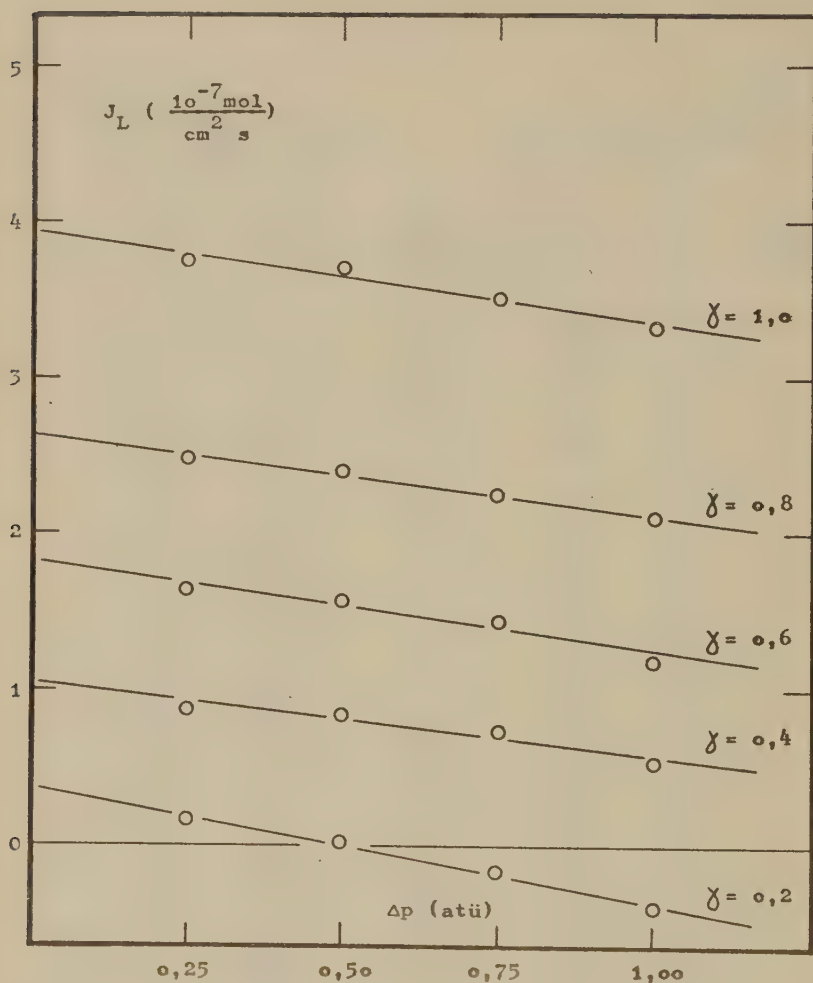


Abb. 75 Wasserstrom als Funktion des Druckes

System: $\text{HCl}/\text{HCl}+\text{LiCl}$ Membran: PSSF

Parameter: Molenbruch γ_{Li}

Konzentration: $c_{\text{H}^+\text{Li}} = 0,1 \text{ n}$

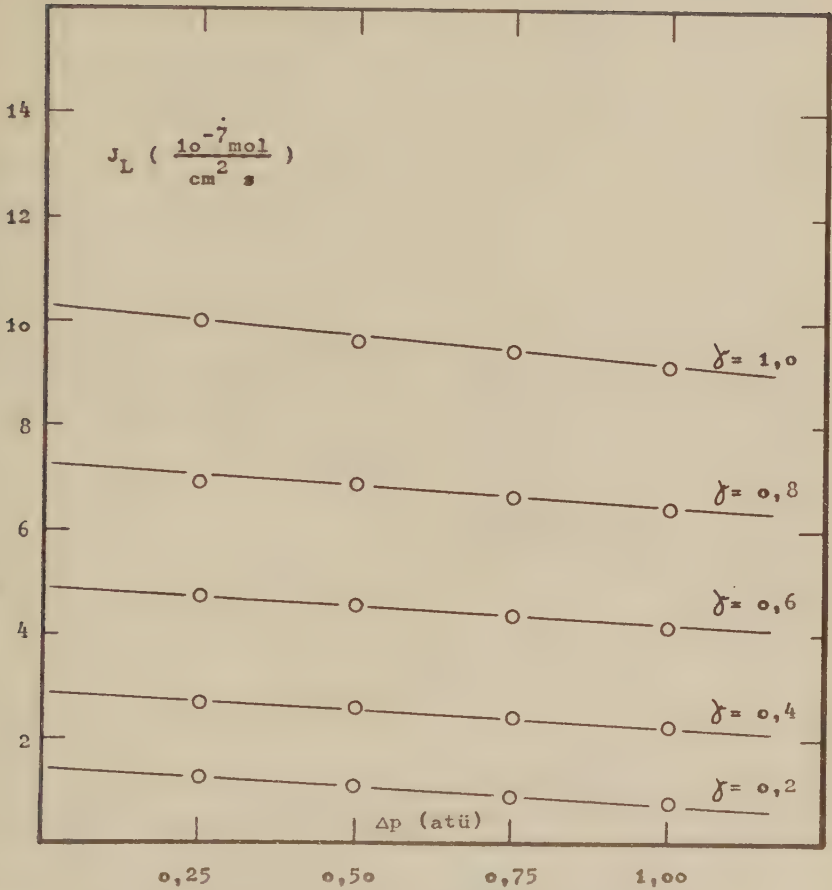


Abb. 76 Wasserstrom als Funktion des Druckes

System: HCl/HCl+LiCl Membran: PSSF

Parameter: Molenbruch γ_{Li}

Konzentration: $c_{H+Li} = 1.0 \text{ n}$

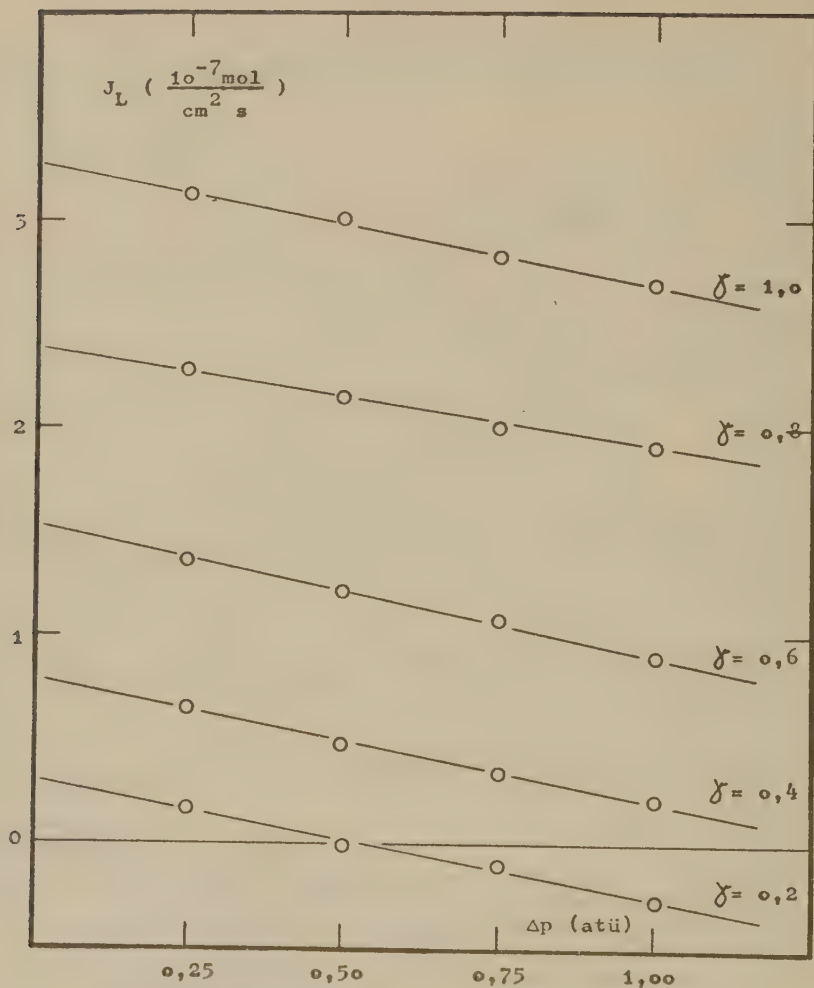


Abb. 77 Wasserstrom als Funktion des Druckes

System: $\text{HCl}/\text{HCl}+\text{LiCl}$ Membran: PSSF

Parameter: Molenbruch γ_{Li}

Konzentration: $c_{\text{H}+\text{Li}} = 3,0 \text{ n}$

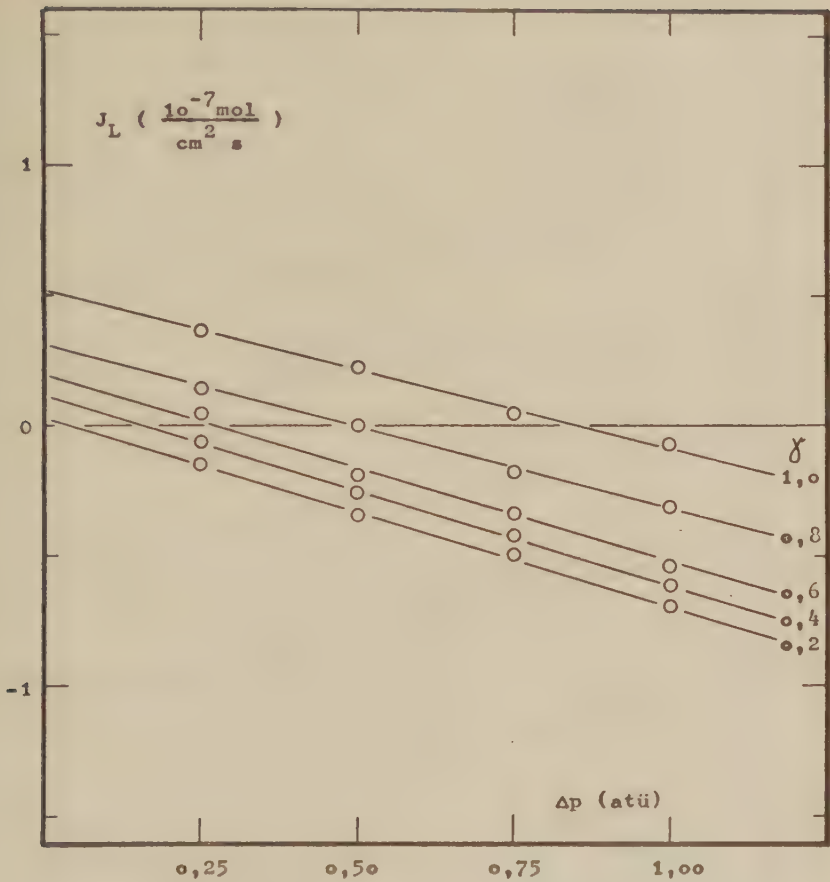


Abb. 78 Wasserstrom als Funktion des Druckes

System: $\text{HCl}/\text{HCl}+\text{LiCl}$ Membran: PSSF

Parameter: Molenbruch γ_{Li}

Konzentration: $c_{\text{H}+\text{Li}} = 4,0 \text{ n}$

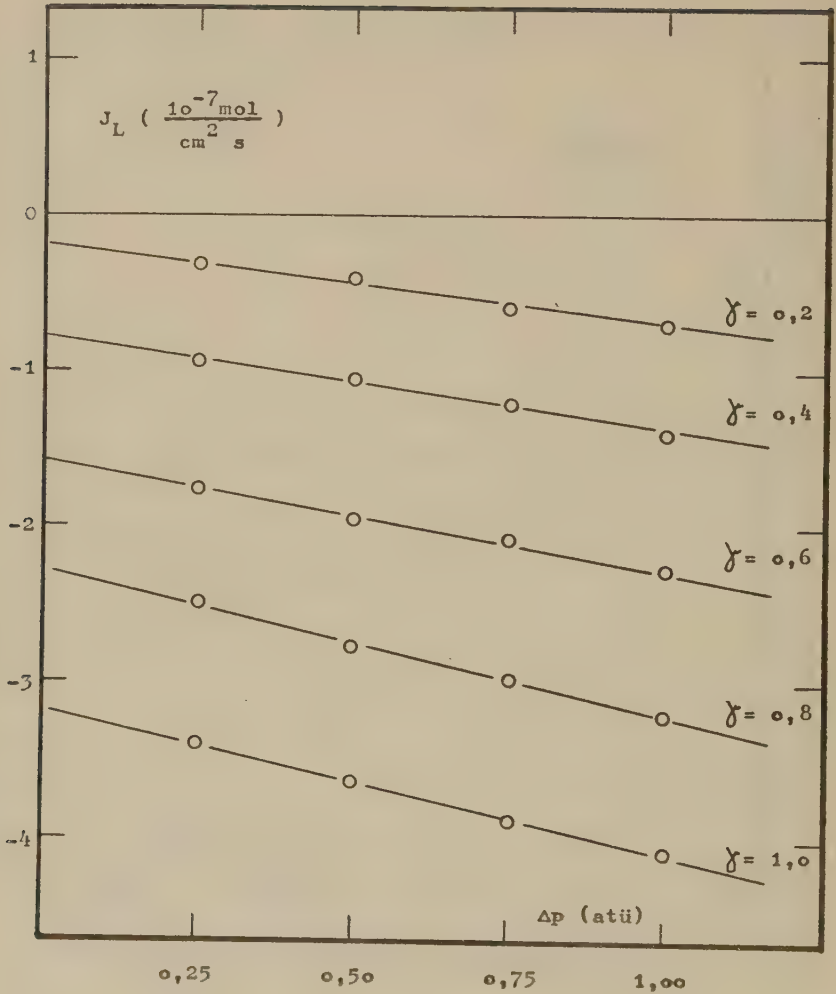


Abb. 79 Wasserstrom als Funktion des Druckes

System: $\text{HCl}/\text{HCl}+\text{LiCl}$ Membran: PSSF

Parameter: Molenbruch γ_{Li}

Konzentration: $c_{\text{H}+\text{Li}} = 6,0 \text{ n}$

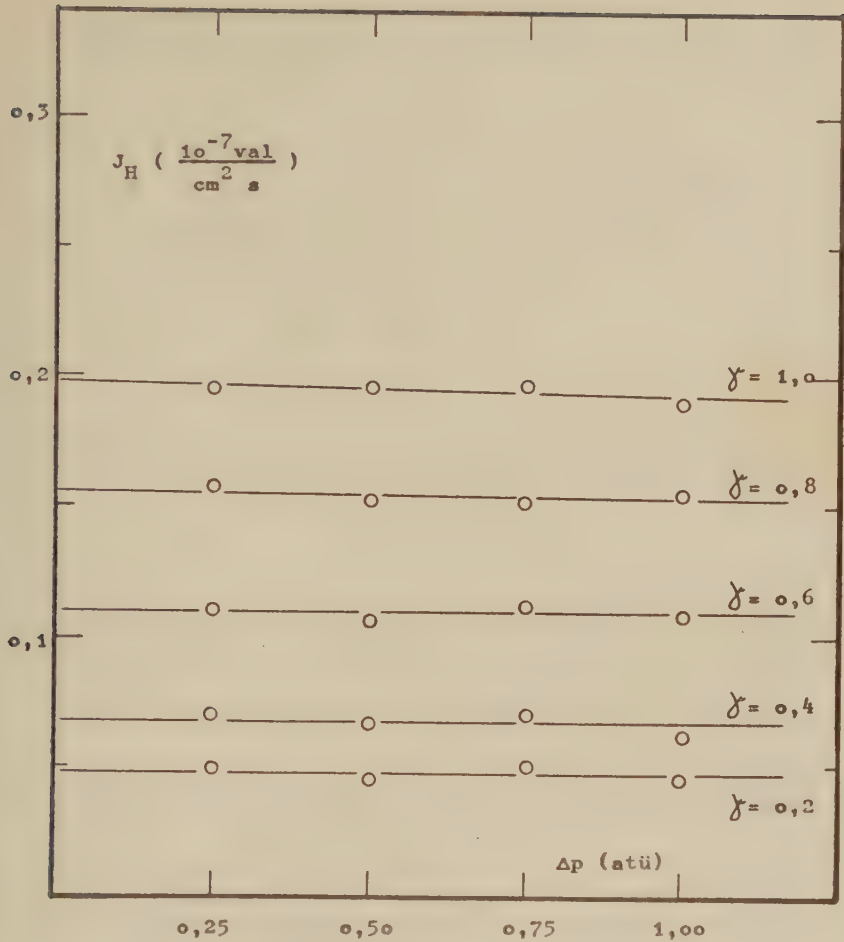


Abb. 80 Ionenstrom als Funktion des Druckes

System: $\text{HCl}/\text{HCl}+\text{LiCl}$ Membran: PSSF

Parameter: Molenbruch γ_{Li}

Konzentration: $c_{\text{H}+\text{Li}} = 0,1 \text{ n}$

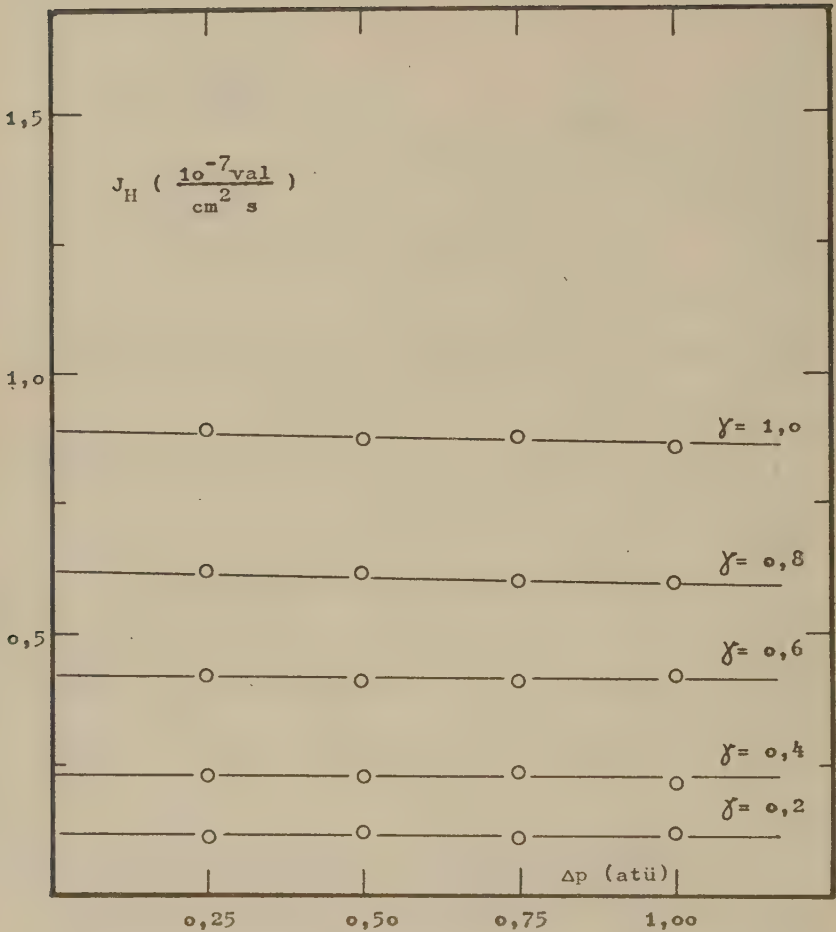


Abb. 81 Ionenstrom als Funktion des Druckes

System: HCl/HCl+LiCl Membran: PSSF

Parameter: Molenbruch γ_{Li}

Konzentration: $c_{H+Li} = 1,0 \text{ n}$

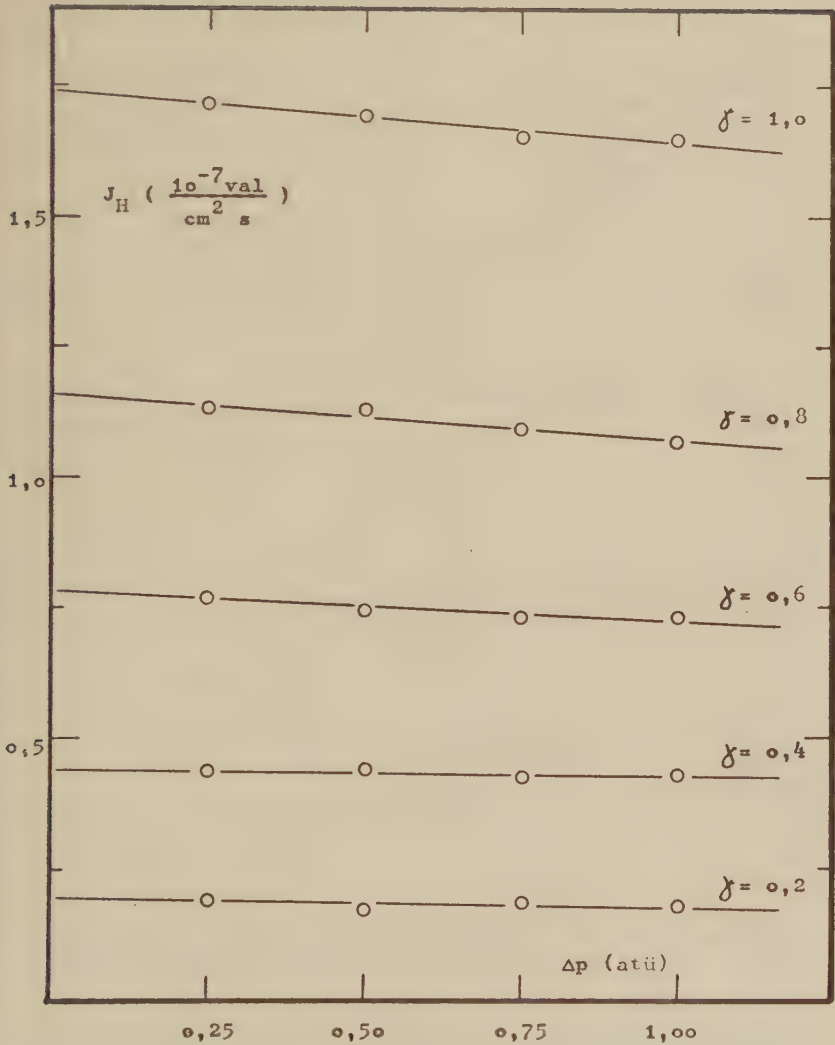


Abb. 82 Ionenstrom als Funktion des Druckes

System: HCl/HCl+LiCl Membran: PSSF

Parameter: Molenbruch χ_{Li}

Konzentration: $c_{H+Li} = 3,0 \text{ n}$

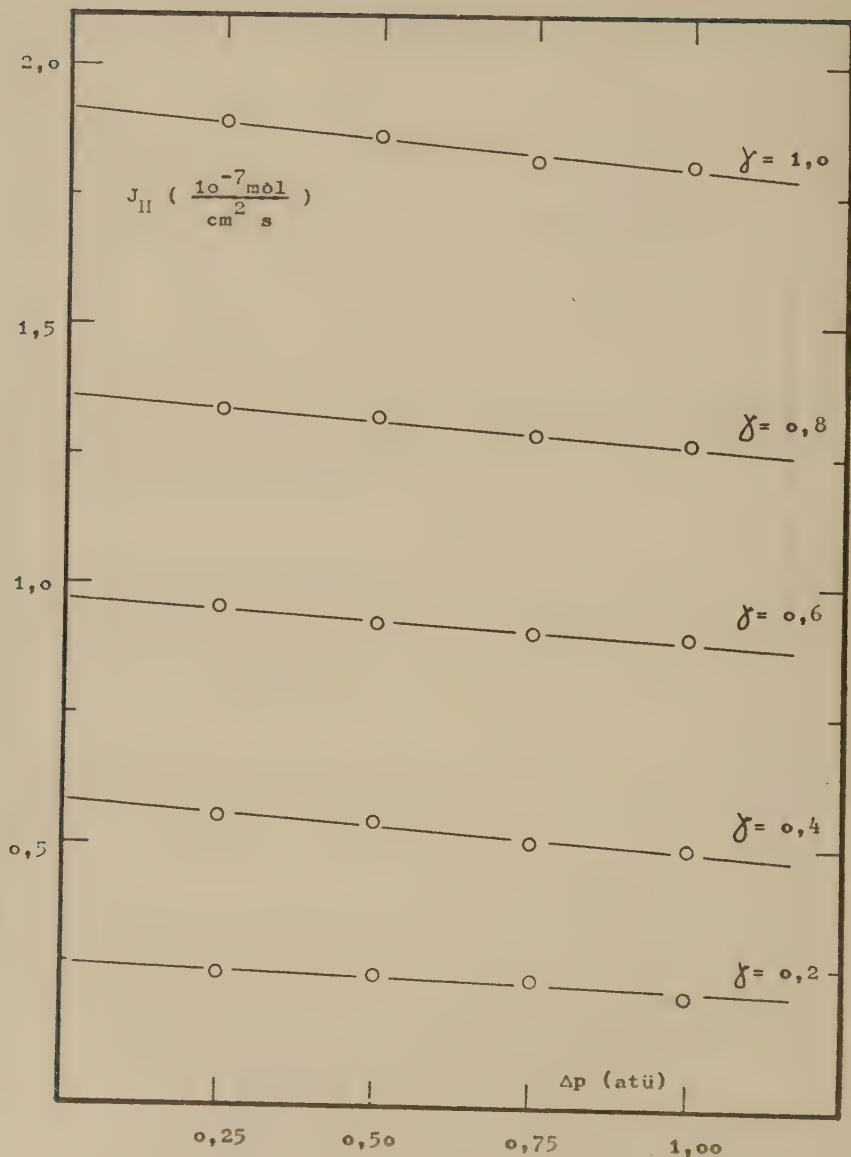


Abb. 83 Ionenstrom als Funktion des Druckes

System: $\text{HCl}/\text{HCl}+\text{LiCl}$ Membran: PSSF

Parameter: Molenbruch γ_{Li}

Konzentration: $c_{\text{H}+\text{Li}} = 4,0 \text{ n}$

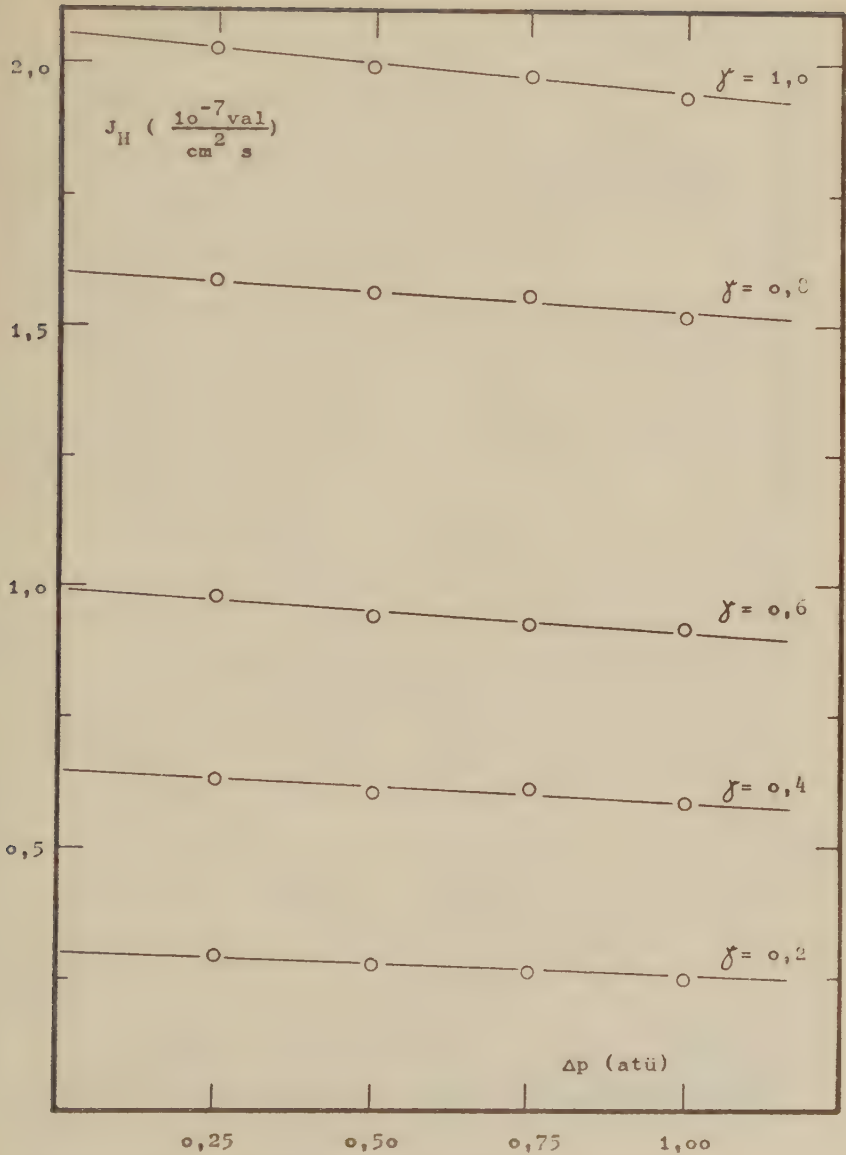


Abb. 84 Ionenstrom als Funktion des Druckes

System: $\text{HCl}/\text{HCl}+\text{LiCl}$ Membran: PSSF

Parameter: Molenbruch γ_{Li}

Konzentration: $c_{\text{H}+\text{Li}} = 6,0 \text{ n}$

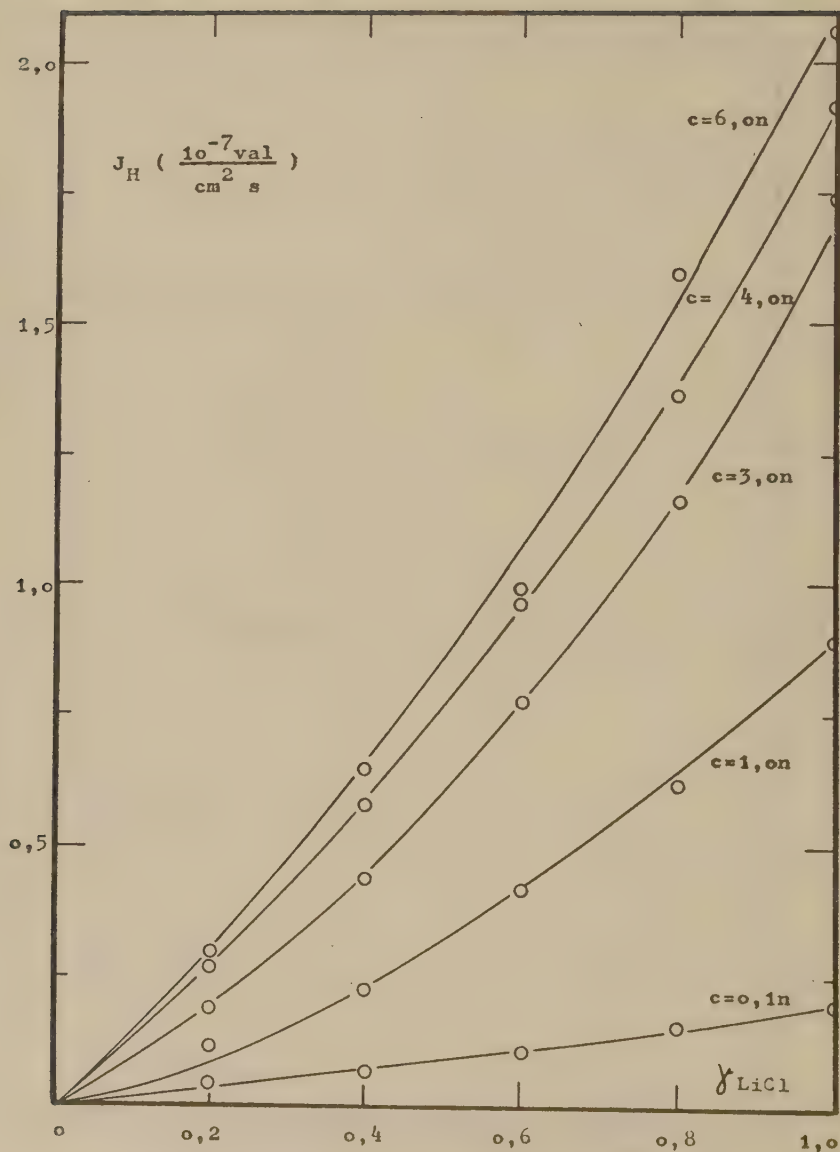


Abb. 85 Ionenstrom als Funktion des Molenbruchs

System: $\text{HCl}/\text{HCl}+\text{LiCl}$ Membran: PSSF

Parameter: Konzentration, Druck $\Delta p=0$ (atü)

6.2.3 Die Deviation (der Wasserstrom)

Wie bereits ausführlich in Kapitel 6.1.3 diskutiert, ergibt sich die Deviation bei der binären isotonen Osmose aus der Überlagerung von Springer- und Schwimmerstrom.

Ebenso haben wir auch bei der isotonen Mischformosmose eine Überlagerung von erzwungenem System (Springermodell) und von freiem System (Schwimmermodell) zu erwarten. Speziell bei einem Molenbruch von $\gamma_{\text{LiCl}} = 1$ wird das System in den Fall der binären Osmose übergehen.

Abb. 86 stellt ebenso wie Abb. 85 eine Kurvenschar dar, deren Parameter die Konzentration der Lösungsphase darstellt. Der Unterschied liegt lediglich darin, daß der Wasserstrom in Abb. 86 erwartungsgemäß auch negative Werte besitzt. Der Inversionspunkt liegt, wie man gut erkennen kann, bei einer Konzentration von etwas über $c = 4,0 \text{ n}$, was ebenfalls mit unseren Ergebnissen in Kapitel 6.1.3 übereinstimmt.

Tragen wir nun den resultierenden Wasserstrom als Funktion der Konzentration auf und wählen den Molenbruch der Mischphase als Parameter, wie wir es in Abb. 87 getan haben, so läßt sich daraus folgender wichtiger Tatbestand ableiten.

Der Inversionspunkt, der sich bei Anlegen eines äußeren Druckes merklich verschieben kann (s. Abb. 48, 49), ist hier unabhängig von der Zusammensetzung der Mischphase. Daraus folgt unmittelbar, daß er, wie Gl. (4.85) beweist, bei konstanten Reibungskoeffizienten und Ionenmassen ausschließlich von der Donnan-Ionenkonzentration in der Membran abhängig ist. Bei

Erweiterung dieser Überlegungen auf andere Systeme gelangen wir zu der Schlußfolgerung, daß der Inversionspunkt dann auch eine Funktion der veränderten Reibungskoeffizienten und Massen der Ionen ist.

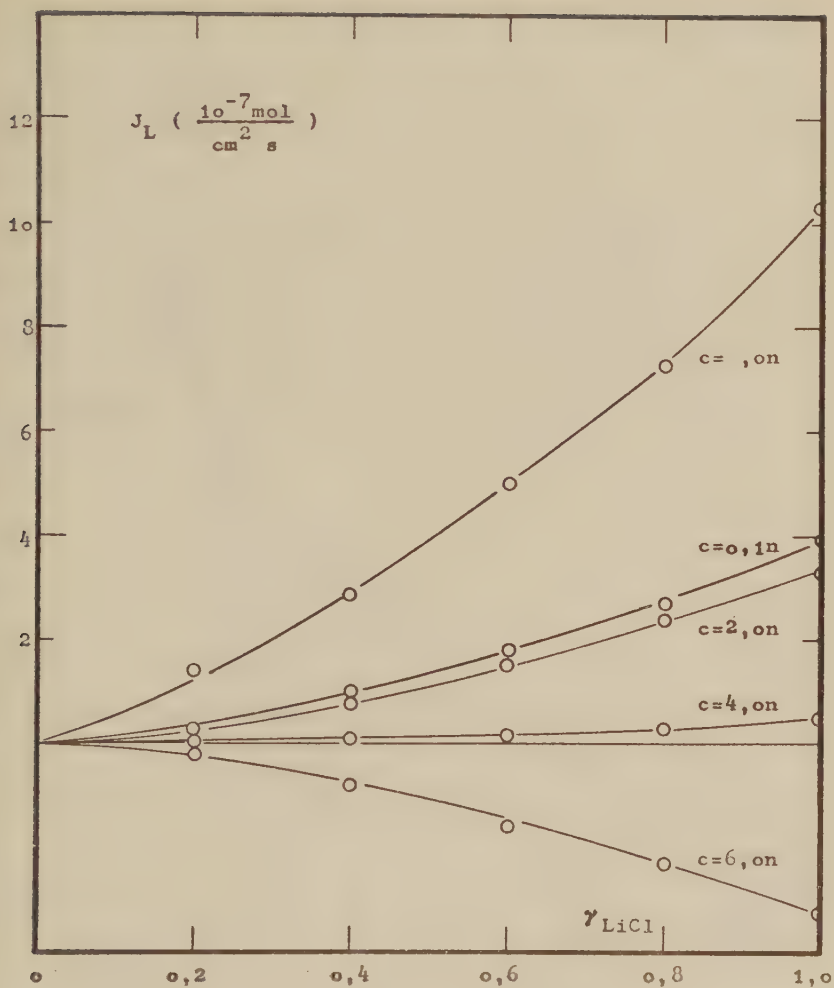


Abb. 86 Wasserstrom als Funktion des Molenbruchs

System: $\text{HCl}/\text{HCl}+\text{LiCl}$ Membran: PSSF

Parameter: Konzentration, Druck $\Delta p = 0$ (atü)

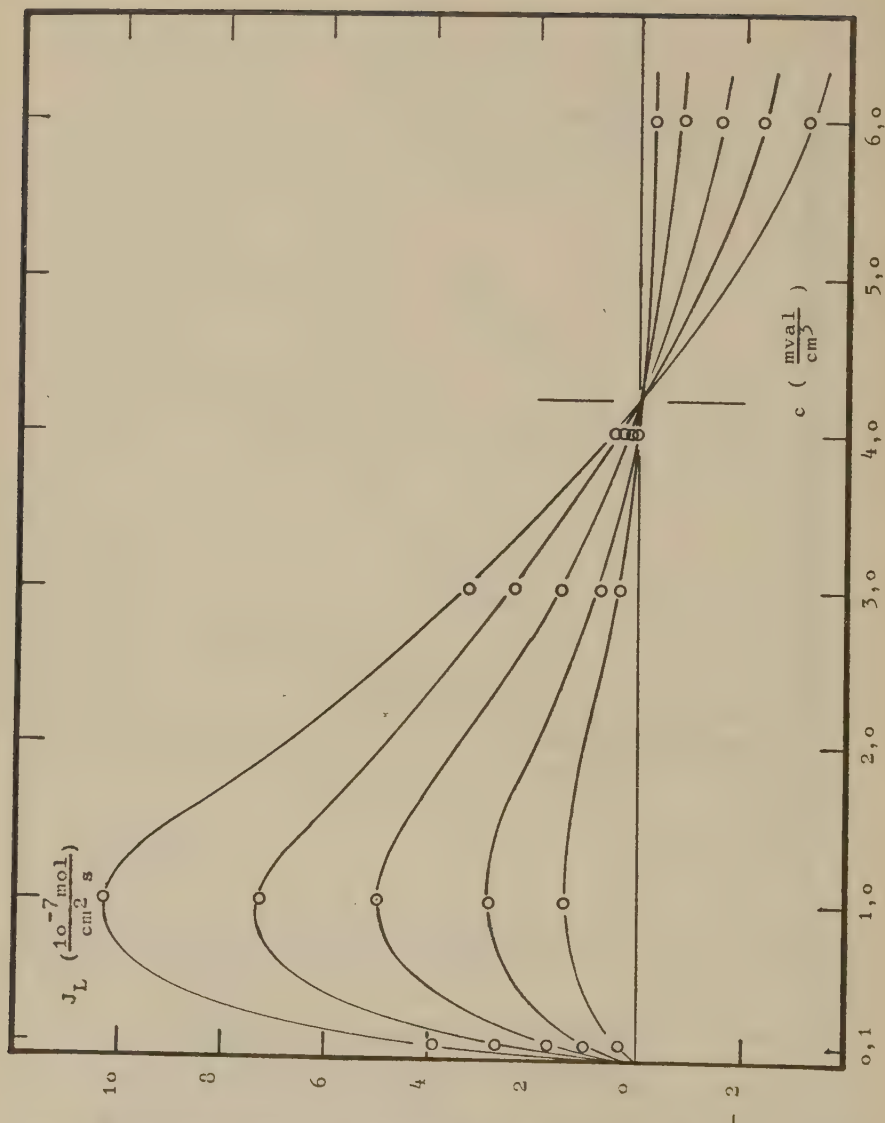


Abb. 87 Wasserstrom als Funktion der Konzentration

bei $\Delta p = 0$

System: $\text{HCl}/\text{HCl}+\text{LiCl}$

Parameter: Molenbruch γ_{Li}

6.3 Fehlerbetrachtung

6.3.1 Der Außendruck

Das zum Aufbau einer Druckdifferenz verwendete und mit Quecksilber gefüllte U-Rohr (s. Abb. 6) war in Teilstriche zu je einem Millimeter unterteilt. Nimmt man an beiden Schenkeln des U-Rohres einen Ablesefehler von je einem Millimeter an, so ergibt sich daraus bei einem Druck von 0,25 (atü) = 190 mm Hg-Säule ein relativer Fehler von einem Prozent

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{2}{190} \quad 1\%$$

6.3.2 Der Wasserstrom

Um im Fall des Wasserstroms den mittleren Fehler der Einzelmessung festzustellen, wurde am System HCl/LiCl mit der Membran PSSF eine Versuchsreihe von sechs Messungen durchgeführt.

Tabelle 29

	J_L	v	(vv)
$m = \sqrt{\frac{(vv)}{n-1}}$	3,68	- 0,04	0,0016
	3,65	- 0,07	0,0049
	3,77	+ 0,05	0,0025
	3,68	- 0,04	0,0016
	3,77	+ 0,05	0,0025
	3,77	+ 0,05	0,0025
	$\bar{J}_L$ 3,72	0	0,0156

Der mittlere Fehler der Einzelmessung (System HCl/LiCl, $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ n}$) errechnet sich aus den Werten in Tabelle 29 zu

$$m = \sqrt{\frac{(\overline{vv})}{n-1}} = \sqrt{\frac{0,0152}{5}} = 0,052$$

Damit ergibt sich für den Wert des Wasserstroms J_L

$$J_L = 3,72 \pm 0,05 \left(\frac{10^{-7} \text{ mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right)$$

was einem mittleren Fehler von ca 1,5 % entspricht.

Zu bemerken ist jedoch, daß im allgemeinen jede Messung nur zwei- bis dreimal wiederholt werden konnte, so daß der Fehler im Durchschnitt höher war als oben angegeben.

Da der Volumenfluß in einer in Teilstriche von 0,01 ml ge-
reichten Meßkapillare gemessen wurde, war eine Ablesegenauig-
keit von ca 0,02 ml zu erwarten. Wenn wir einen durchschnitt-
lichen Wert für den Wasserstrom von etwa 0,1 ml/30 min an-
nehmen, so resultiert daraus ein relativer Fehler von 5 %.
Natürlich vergrößert bzw. verringert sich dieser Ablesefehler
bei kleinem bzw. großem Wasserstrom, so daß wir etwa mit Ab-
weichungen zwischen 3 und 10 % zu rechnen haben.

Für den Fehler der hydrodynamischen Permeabilität D_H erhalten
wir nach Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf
Gl. (6.12)

$$\frac{\Delta D_H}{D_H} = \frac{\Delta J_L}{J_L} + \frac{\Delta p}{p} = \frac{10}{100} + \frac{1}{100} = 11 \%$$

Damit ergibt sich für die Abweichung der hydrodynamischen Permeabilität D_H ein maximaler Wert von ca 11 %.

6.3.3 Der Ionenstrom

Die Größe des Ionenstroms wurde stets durch Titration der transportierten H_3O^+ - bzw. OH^- -Ionen bestimmt. Zur Titration selbst wurden eingestellte Lösungen der Firma Merck (Darmstadt) verwendet.

Da es sich sowohl bei der Bestimmung der H^+ - bzw. OH^- -Ionenkonzentration um eine Titration mit scharfem Umschlag handelte, konnte der Äquivalenzpunkt mittels eines p_H -Meters oder eines Farbindikators genau erfaßt werden. Im ersten Fall wurde auf den p_H -Wert des zur Herstellung der Lösungen verwendeten destillierten Wassers titriert; im zweiten Fall wurden die verwendeten Lösungen vor der Messung titriert und die sich dann nach der Messung ergebende Differenz des verbrauchten Titors zur Berechnung des Ionenstroms herangezogen.

Die verwendeten Büretten waren in Teilstriche von 0,02 ml geeicht. Berücksichtigte man ferner die verschiedenen möglichen Titrierfehler - hervorgerufen z.B. durch Temperatur und Verdünnung der Lösungen, Neutralsalzgehalt, Tropfenfehler u.a. - so mußte mit einer Abweichung von 0,01 bis 0,02 ml von Messung zu Messung gerechnet werden.

Da bei der Bestimmung der Ionenströme pro Messung mindestens 1 ml 0,1 n NaOH bzw. HCl verbraucht wurde, ergab sich ein Fehler von maximal 2 %. Da jedoch die Lösungen zweimal titriert wurden, belief sich der Gesamtfehler auf ca 4 %.

7. Diskussion

Seitdem vor über hundert Jahren das Phänomen der Osmose erstmals von Naturforschern erkannt und beschrieben wurde (Lit. 43, 44), hat bis heute die Zahl der Veröffentlichungen ein Ausmaß erreicht, das es uns unmöglich macht, auch nur einen Bruchteil davon in dieser Arbeit zu zitieren.

Wir wollen uns daher auf wenige, für uns wichtige Publikationen beschränken, um den Bezug zu unserer Arbeit nicht verlorengehen zu lassen.

Da wir ausschließlich Ionenaustauschermembranen verwendeten, beziehen wir uns im folgenden hauptsächlich auf Arbeiten, deren Ziel es war, das Verhalten von Membranen mit elektrisch geladener Matrix zu beschreiben.

Zur Charakterisierung der Transportphänomene in Membranen wurden im Laufe der Zeit zwangsläufig die verschiedensten Modelle entwickelt.

Helmholtz versuchte im Jahre 1879 die Theorie der elektrischen Grenzschicht auf Membranvorgänge auszudehnen (Lit. 45). Kurz darauf stellte Van't Hoff sein bekanntes Grenzgesetz für den osmotischen Druck auf (Lit. 2), dem in den folgenden Jahren die berühmten Arbeiten von Nernst und Planck über das Diffusionspotential folgten (Lit. 47, 48). Dreißig Jahre später verfeinerte Smoluchowski die Theorie der elektrischen Grenzschicht und brachte sie auf den heute noch gültigen Stand (Lit. 46).

Das Phänomen der negativen Osmose, bei der sich die konzen-

trierter Phase noch weiter konzentriert und die verdünntere noch mehr verdünnt, versuchte Bartell (Lit. 49) durch Beweglichkeitsunterschiede der wandernden Ionen, Freundlich (Lit. 50) hingegen durch Annahme von Lokal- bzw. Kreisströmen zu erklären. In diese Zeit fallen auch die klassischen Untersuchungen von Donnan über Membrangleichgewichte und Membranpotentiale (Lit. 9). Sollner (Lit. 51) erweiterte später die Theorie von Bartell und erklärte sowohl die positive als auch die negative Osmose anhand unterschiedlicher Beweglichkeiten von Coion und Gegenion in der Membran. Auch heute noch dient dieses Modell zur Erklärung von Anomalien in der Osmose (Lit. 52). Wir werden im folgenden auf diese Theorie noch näher eingehen.

In den folgenden Jahren schoben sich die Arbeiten über Ionenaustauschermembranen eindeutig in den Vordergrund. Das lag einerseits an der guten mechanischen Belastbarkeit der Membranen und andererseits an deren genau definierbaren Eigenschaften für bestimmte Ionen- und Molekülsorten.

Teorell (Lit. 53) und, unabhängig von ihm, Meyer und Sievers (Lit. 54) entwickelten eine neue Theorie für das Haftstellenmodell, indem sie die Donnan-Beziehung in ihre Überlegungen mit einbezogen. Eyring (Lit. 55) hingegen versuchte seine "Transition State Theory" auch auf Membranvorgänge auszudehnen. Diese Theorie hat lediglich den Nachteil, daß sie keine guten Vergleiche mit dem Experiment zuläßt (Lit. 56).

In dieser Zeit begann die noch junge Theorie der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse ihren Einfluß auch auf Mem-

brangleichgewichte auszudehnen.

Um die Vorgänge innerhalb von Membranen in Gleichgewichtsnähe zu beschreiben, würden von der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse phänomenologische Ansätze entwickelt, wie wir sie eingangs (s. Kapitel 1, 2) erläutert haben (Lit. 57, 58). Wir brauchen hier nicht mehr ausführlich zu diskutieren, weshalb diese linearen Gleichungsschemata für unsere Zwecke nicht brauchbar sind. Es sei lediglich erwähnt, daß die a priori vorausgesetzten Onsager'schen Reziprozitätsbedingungen bei Auftreten von Zwangskräften nicht immer erfüllt sind (Lit. 14).

Auf den Grundlagen der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse entwickelte Stavermann (Lit. 59) sein bekanntes Stromschema, in das er den sogenannten Reflexionskoeffizienten der Membran einführte.

Dieser ist definiert als das Verhältnis von äußerem Druckgradienten Δp und osmotischer Differenz Π , wobei die angelegte Druckdifferenz Δp so gewählt werden muß, daß der Volumenfluß Q verschwindet

$$\sigma = \frac{\Delta p}{\Pi} \quad \text{bei } Q = 0 \quad (7.1)$$

Die physikalische Bedeutung des Reflexionskoeffizienten σ wird klar, wenn wir einmal $\Delta p = \Pi$, also den äußeren Druck gleich dem osmotischen Druck setzen und das andere Mal $\Delta p = 0$ wählen.

Im ersten Fall wird $\sigma = 1$, d.h. die Membran zeigt vollkommene

Filterwirkung und ein rein semipermeables Verhalten.

Im zweiten Fall muß σ bei Vorhandensein einer osmotischen Differenz verschwinden, damit unsere Forderung $\Delta p = 0$ erfüllt ist. Hier liegt eine absolute Sperrwirkung sowohl für das Lösungsmittel als auch für den gelösten Stoff vor.

Schlögl (Lit. 13) entwickelte ferner eine neue Definition des Reflexionskoeffizienten, die er mittels seiner Theorie aus der Stavermann'schen Beziehung ableitete. Der Reflexionskoeffizient wird dabei durch folgende Beziehung definiert

$$\sigma = 1 - \frac{A}{c_s} \frac{J_s}{q} \Pi = 0 \quad (7.2)$$

wobei A die Membranfläche, c_s die molare Konzentration des gelösten Stoffes, J_s die molare Flußdichte des Stoffes s , q den Volumenfluß und Π die osmotische Differenz bedeuten sollen.

Weiters definiert Schlögl den chemischen Fluß X durch die Beziehung

$$X = \frac{V''}{c_s} \frac{dc_s''}{dt} = - \frac{V'}{c_s} \frac{dc_s'}{dt} \quad (7.3)$$

wobei V'' und V' die Volumina in den Phasen '' und ' bedeuten.

Daraus leitet er die Gleichung

$$A \frac{J_s}{c_s} = q + X \quad (7.4)$$

ab.

Verschwindet also bei vorgegebenem $\Pi = 0$ der chemische Fluß, so ergibt Gl. (7.4) in Gl. (7.2) eingesetzt für den Reflexionskoeffizienten Null, d.h. die Stoffe passieren dann die Membran im Verhältnis ihrer Konzentrationen in den Außenmedien und die Membran zeigt keinerlei Filterwirkung. Die vollständige Reflexion ist dagegen durch $J_s = 0$ gegeben, d.h. der Stoff s kann die Membran nicht passieren und σ wird 1.

Im Gegensatz zu Stavermann wird hier der Reflexionskoeffizient nicht bei verschwindendem Volumenfluß sondern bei verschwindender osmotischer Differenz Π definiert.

Somit bezieht sich der Reflexionskoeffizient nur auf einen Spezialfall und beschreibt ausschließlich die Filterwirkung einer Membran.

Zusätzlich ist Gl. (7.2) aber auch vom Gesichtspunkt der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse aus anzufechten. Benützt man nämlich zur Beschreibung von osmotischen Transportvorgängen das Prinzip der minimalen Entropieerzeugung und geht damit in das allgemein gültige Schema der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse ein (Lit. 60), so ist dieses damit auf den stationären Zustand beschränkt (Lit. 61).

Betrachten wir nun einen durch eben dieses Prinzip der minimalen Entropieerzeugung charakterisierten stationären Zustand, so kann Beziehung (7.4) nicht mehr gültig sein, da sie ja eine zeitliche Änderung der Konzentration ausdrückt. Somit würde sich der Reflexionskoeffizient in Gl. (7.2) nur auf nichtstationäre Zustände beziehen, was natürlich unsinnig ist.

In unseren Versuchen behandelten wir jedoch stets die binäre stationäre Osmose, d.h. wir arbeiteten unter stationären Versuchsbedingungen mit biionischen Systemen, bei denen der Gradient des chemischen Potentials des Wassers verschwindet.

Somit ergibt sich für unsere Versuche immer und ausnahmslos $\Pi = 0$, wenn wir zur Charakterisierung von Π das Van't Hoff'sche Grenzgesetz heranziehen.

Bringen wir nun in unseren Experimenten den Volumenfluß durch geeignetes Anlegen eines äußeren Druckgradienten zum Verschwinden, so erhalten wir bei ursprünglich positivem Volumen-transport für σ unendlich und bei negativem Volumenfluß für σ minus unendlich.

Im Inversionspunkt selbst, den wir ja ohne Anlegen einer äußeren Druckdifferenz erreichen können, erhalten wir für den Reflexionskoeffizienten den unbestimmten Ausdruck $0/0$, der jeden beliebigen Wert annehmen kann. Dies steht aber in Widerspruch zu Stavermann, der postuliert, daß σ keine Werte größer als 1 annehmen darf. Schlögl zweifelt dies zwar an und diskutiert ein Modell für $\sigma > 1$, räumt aber ein, daß dieser Fall noch nicht experimentell beobachtet worden zu sein scheint. Negativer Reflexionskoeffizient, negative Osmose und negativer Filtrationseffekt haben dagegen offensichtlich gleiche physikalische Ursachen (Lit. 13).

Negative und positive Osmose bzw. in unserem Fall Deviation bei der Osmose gaben schon des öfteren zu den ausgefallensten Deutungen bzw. physikalischen Beschreibungen Anlaß.

Nach Schoenborn und Woermann (Lit. 52) treten z.B. nur dann positive Reflexionskoeffizienten auf, wenn in der Membran die Gegenionen beweglicher sind als die Coionen:

"Dann kommt unter isobaren Versuchsbedingungen stets ein Volumenfluß zustande, der von der verdünnteren in die konzentriertere Phase gerichtet ist (positive Osmose). Sind umgekehrt die Coionen beweglicher als die Gegenionen, so treten für hinreichend große Konzentrationen immer negative Reflexionskoeffizienten auf. Das bedeutet, daß unter isobaren Bedingungen ein Volumenfluß beobachtet wird, der von der an Lösungsmitteln reicheren Außenphase verläuft (negative Osmose)."

Tatsächlich konnten oben erwähnte Autoren für das System HCl/Anionenaustauschermembran/HCl einen negativen Reflexionskoeffizienten finden.

Trotzdem können wir keine physikalisch plausiblen Gründe anführen, die eine Veränderung des Beweglichkeitsverhältnisses von Gegen- zu Coion in freier Lösung gegenüber dem in der Membran gerechtfertigt erscheinen lassen (Lit. 62).

Schlögl (Lit. 13) wiederum versuchte mit Hilfe seiner "m-Abbildung" Deviationsgebiete auch in Form einer geometrischen Darstellung zu erfassen. Leider ist auch sie nur auf monomere Systeme beschränkt und läßt überdies jede Untermauerung durch eine physikalisch wie mathematisch fundierte Theorie vermissen.

Die Vielzahl der Arbeiten, die das Gebiet der binionischen (binären) Osmose beschreiben und sich zum Teil auch mit negativer Osmose - also mit Deviationsgebieten bei der Osmose -

beschäftigten, beschränken sich zum größten Teil auf elektroosmotische bzw. elektrokinetische Messungen, die unsere Arbeit nur am Rande tangieren.

Während das Braun-Le Chatelier'sche Prinzip in Form der minimalen Entropieerzeugung in die Theorie der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse und damit in die Membrantheorie Eingang gefunden hat und nicht nur auf minimale Verrückungen aus dem Gleichgewichtszustand bezogen werden kann (Lit. 63), scheint die Anwendung der Methoden der Variationsrechnung in diesem Zweig der Naturwissenschaften noch keinen großen Anklang gefunden zu haben.

Uns gelang jedoch auf diesem Weg ein kontinuierlicher Anschluß an das allgemein gültige Prinzip des kleinsten Zwanges, ohne den starren Formalismus der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse verwenden zu müssen.

8. Zusammenfassung

Werden zwei wäßrige isotone Lösungen verschiedener Elektrolyte von einer Ionenaustauschermembran getrennt, so treten entgegen den klassischen Vorstellungen über den osmotischen Druck beträchtliche Volumentransporte auf.

Zur Erklärung dieses Phänomens dienen die Modelle der erzwungenen und der freien Diffusion. Im Fall der erzwungenen Diffusion, die anhand des Haftstellenmodells erklärt wird, treten Zwangskräfte auf, die ihren Ursprung in der Membran haben. Deshalb kann die Theorie der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse zur Beschreibung der Transportphänomene nicht herangezogen werden, da diese die Proportionalität von Kräften und Strömen voraussetzt, was bei Zwangskräften per def. nicht erfüllt ist.

Die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der Transportphänomene liefert die Variationsrechnung, die eine konsequente Fortführung des Braun-Le Chatelier'schen Prinzips darstellt. Im Mittelpunkt sämtlicher Überlegungen steht der Beltrami-Hilbert'sche Unabhängigkeitssatz, der es uns gestattet, das gestellte Problem auf eine Zustandsfunktion zurückzuführen.

Nach den Vorstellungen der freien und der erzwungenen Diffusion wird eine Beziehung entwickelt, die den Tatbestand der Deviation bei der isotonen Osmose exakt beschreibt und einen befriedigenden Vergleich mit den Experimenten zuläßt.

Diese Beziehung berücksichtigt im wesentlichen die Überlagerung

der durch freie und durch erzwungene Diffusion verursachten Wasserströme. Sie gestattet darüber hinaus eine halbquantitative Bestimmung des Inversionspunktes, der durch die Kompensation der beiden Wasserströme gekennzeichnet ist und dem damit eine genau definierte Donnan-Ionenkonzentration in der Membran zugeordnet ist.

Somit gelingt eine Beschreibung des Phänomens der Deviation bei der isotonen Osmose, ohne - wie z.B. in der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse - auf eine Variation von physikalisch fragwürdigen Koeffizienten zurückgreifen zu müssen.

Physikalisch sinnvolle Koeffizienten, wie Reibungskoeffizienten und Massen der Ionen bzw. der Wassermolekeln, brauchen dagegen in unserem Fall nicht variiert zu werden. Die einzige Größe, die sowohl in der Theorie als auch in der Praxis geändert zu werden braucht, ist die Außen- bzw. die mit ihr eng verknüpfte Donnan-Ionenkonzentration.

Die Erscheinung der Deviation bei der isotonen Osmose kann experimentell an den Systemen HCl/LiCl , HCl/NaCl , HCl/KCl und HCl/HCl+LiCl bestätigt werden. Die Abweichungen der für den Inversionspunkt theoretisch errechneten Donnan-Ionenkonzentrationen von den praktisch gemessenen wird anhand der Hydrationsverhältnisse der Ionen diskutiert.

Bei den Versuchen mit Anionenaustauschermembranen kann aus experimentellen Gründen der Inversionspunkt nicht erreicht werden.

Die Versuche mit dem System HCl/HCl+LiCl (Mischformosmose) zei-

Das, was den $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x)$ darstellt, ist diejenige Funktion, die den $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x)$ darstellt, und die von $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x)$ hergeleitet ist.

Das, was den $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x)$ darstellt, ist diejenige Funktion, die den $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x)$ darstellt, und die von $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x)$ hergeleitet ist. Die von den $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x)$ hergeleiteten Werte für den Reflexions-
koeffizienten des Invertationskoeffizienten schwanken von $+\infty$ über
den Wert $-\infty$, was den Wert 0 erreicht. Die von den $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x)$ hergeleiteten Werte für den Reflexions-
koeffizienten des Invertationskoeffizienten schwanken von $+\infty$ über
den Wert $-\infty$, was den Wert 0 erreicht. Die von den $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x)$ hergeleiteten Werte für den Reflexions-
koeffizienten des Invertationskoeffizienten schwanken von $+\infty$ über
den Wert $-\infty$, was den Wert 0 erreicht. Die von den $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x)$ hergeleiteten Werte für den Reflexions-
koeffizienten des Invertationskoeffizienten schwanken von $+\infty$ über
den Wert $-\infty$, was den Wert 0 erreicht.

9. Literaturverzeichnis

1. Pfeffer W. Osmotische Untersuchungen
(Leipzig 1877)
2. Van't Hoff Z. phys. Chem. 1 (1887) 481
3. Lanzing J.C. Dissertation (Leiden 1933)
4. Schlögl R. Z. Naturforschg. 50 (1963) 67
5. Kuhn W. et al. Ber. Buns. Ges. 67 (1963) 364
6. Franke W. Dissertation (München 1971)
7. De Groot Therm. d. irr. Prozesse, BI 18/18a
(Mannheim 1960)
8. De Groot Therm. of. irr. Proc., North-Holland
Pub. Co (Amsterdam 1958)
9. Donnan F.G. Z. Elektrochem. 17 (1911) 572
10. Dorfner K. Ionenaustauscher, 3. Aufl., Walter
de Gruyter Verl. (Berlin 1971)
11. Guggenheim E.A. Thermodynamics, North-Holland Pub. Co
(Amsterdam 1967)
12. Onsager L. Phys. Rev. 37 (1931) 405
Phys. Rev. 38 (1932) 2265
13. Schlögl R. Stofftransport d. Membranen, Steinkopf
Verlag (Darmstadt 1964)
14. Gyarmati I. Non-equilibrium Thermodynamics
Springer Verl. (Berlin 1970)
15. Dickel, Franke Z. phys. Chem. NF 80 (1972) 190
16. Dickel G. Z. phys. Chem. NF 80 (1972) 173
17. Hilbert D. Math. Annalen 62 (1906) 351

18. Funk P. Variationsrechnung, 2. Aufl.
Springer Verlag (Berlin 1970)
19. Hilbert D. Arch. Math. Phys. 3.Reihe Bd.1 (1901)
20. Helmholtz H.v. J. reine u. ang. Math. 97 (1884) 114
21. Margenau, Murphy Math. f. Phys. u. Chem., Verlag
Harri Deutsch (Frankfurt 1965)
22. Baule B. Mathematik, Bd.5 Variationsrechnung
Hirzel Verlag (Leipzig 1967)
23. Landau, Lifschitz Lehrb. d. Theor. Phys., Bd.1 Mechanik
Vieweg Verlag (Braunschweig 1970)
24. Frank, Mises Diff. Gl. d. Phys., Bd.1 Kap. V
Variat.-Rechng. (New York 1943)
25. Smirnow W.I. Lehrs. d. höh. Math., Bd.1, VEB
Deutsch. Verl. d. Wiss. (Berlin 1960)
26. Preuner, Rodner Z. Elektrochem. 29 (1923) 54
27. Fiederer D. Dissertation (München 1971)
28. Laskorin B.N. Memb. u. Anwendg., Akad. Verlag
(Berlin 1966)
29. Körner D. Dissertation (München 1966)
30. Tombalakian A.S. J. Amer. chem. Soc. 88 (1966)
31. Landolt, Börnstein Tab. f. phys. Chem. IIb (1931) 1111
32. Landolt, Börnstein Tab. f. phys. Chem. IIIc (1936) 2138
33. Güntelberg E. Z. phys. Chem. 123 (1926) 199
34. Harned H.S. J. Amer. chem. Soc. 48 (1926) 326
35. Hawkins J.E. J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 4480
36. Harned H.S. J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 1805

37. Harned H.S. Phys. Chem. of Electrol. Solutions,
2. Ed., (New York 1950)
38. Kortüm G. Lehrb. d. Elektrochem., 2. Auflage
Verlag Chemie (Weinheim 1957)
39. Jander, Jahr Maßanalyse, Göschen 221/221a, Walter
de Gruyter Verl. (Berlin 1963)
40. Schlögl, Schödel Z. phys. Chem. NF 5 (1955) 372
41. Eggert, Schwab Lehrb. d. phys. Chem., 9. Auflage,
Hirzel Verl. (Stuttgart 1968)
42. Winger A.G. et al. J. phys. Chem. 60 (1956) 556
43. Dutochet Ann. Chim.(Phys.) 60 (1835) 337
44. Quinke G.H. Poggendorffs Ann. 113 (1861) 513
45. Helmholtz H.v. Wiedemanns Ann. 7 (1879) 337
46. Smoluchowski M.v. Hand. d. El. u. d. Magn.(Graetz), (1921)
47. Nernst W. Z. phys. Chem. 2 (1888) 613
Z. phys. Chem. 4 (1889) 129
48. Planck M. Ann. Phys. u. Chem. NF 39 (1890) 161
Ann. Phys. u. Chem. NF 40 (1890) 561
49. Bartell F.F. J. Amer. chem. Soc. 36 (1914) 646
50. Freundlich H. Kolloid-Z. 18 (1916) 11
51. Spillner K. Z. Elektrochem. 36 (1930) 36, 234
52. Schoenborn M. et al. Ber. Buns. Ges. 71 (1967) 843
53. Teorell T. Trans. Farad. Soc. 23 (1937) 1053, 1086
54. Meyer, Sievers Helv. chim. Acta 19 (1936) 649, 665, 987
55. Barlin, Eyring Ion Transport across Membranes,
Acad. Press (New York 1954)
56. Kobatake Y. J. chem. Phys. 28 (1958) 146

57. Stavermann A.J. Trans. Farad. Soc. 48 (1952) 176
58. Oel H.J. Z. phys. Chem. NF 2 (1955) 32
59. Stavermann A.J. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 70 (1951) 344
60. Schlögl R. Z. phys. Chem. NF 2 (1956) 259
61. De Groot, Mazur Grundl. d. Therm. d. irr. Prozesse,
BI 162/162a (Mannheim 1969)
62. Manecke, Bonhoeffer Z. Elektrochem. 55 (1951) 475
63. Schlögl R. Z. phys. Chem. NF 1 (1951) 460

Lebenslauf

Am 21.12.1944 wurde ich, Helmar Wolfgang Hönig, als Sohn des Gymn.-Prof. Walter Hönig und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Kohl, in Trautenau/Böhmen geboren.

Nachdem ich von 1951 bis 1955 die Volksschule in Füssen/Allgäu besucht hatte, trat ich in die Oberrealschule Füssen ein und legte dort im Juli 1964 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1964 nahm ich an der Technischen Hochschule in Graz das Studium der Technischen Chemie auf.

Im Juli 1970 schloß ich mit der Zweiten Staatsprüfung mein Studium in Graz ab.

Im Herbst 1970 begann ich am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München unter Leitung von Herrn Prof.Dr.G.Dickel mit vorliegender Dissertation.

Am 7. Januar 1971 heiratete ich.

